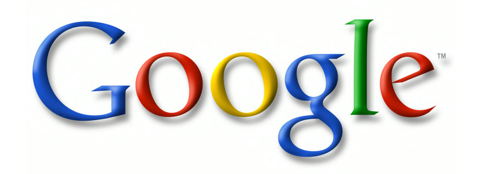
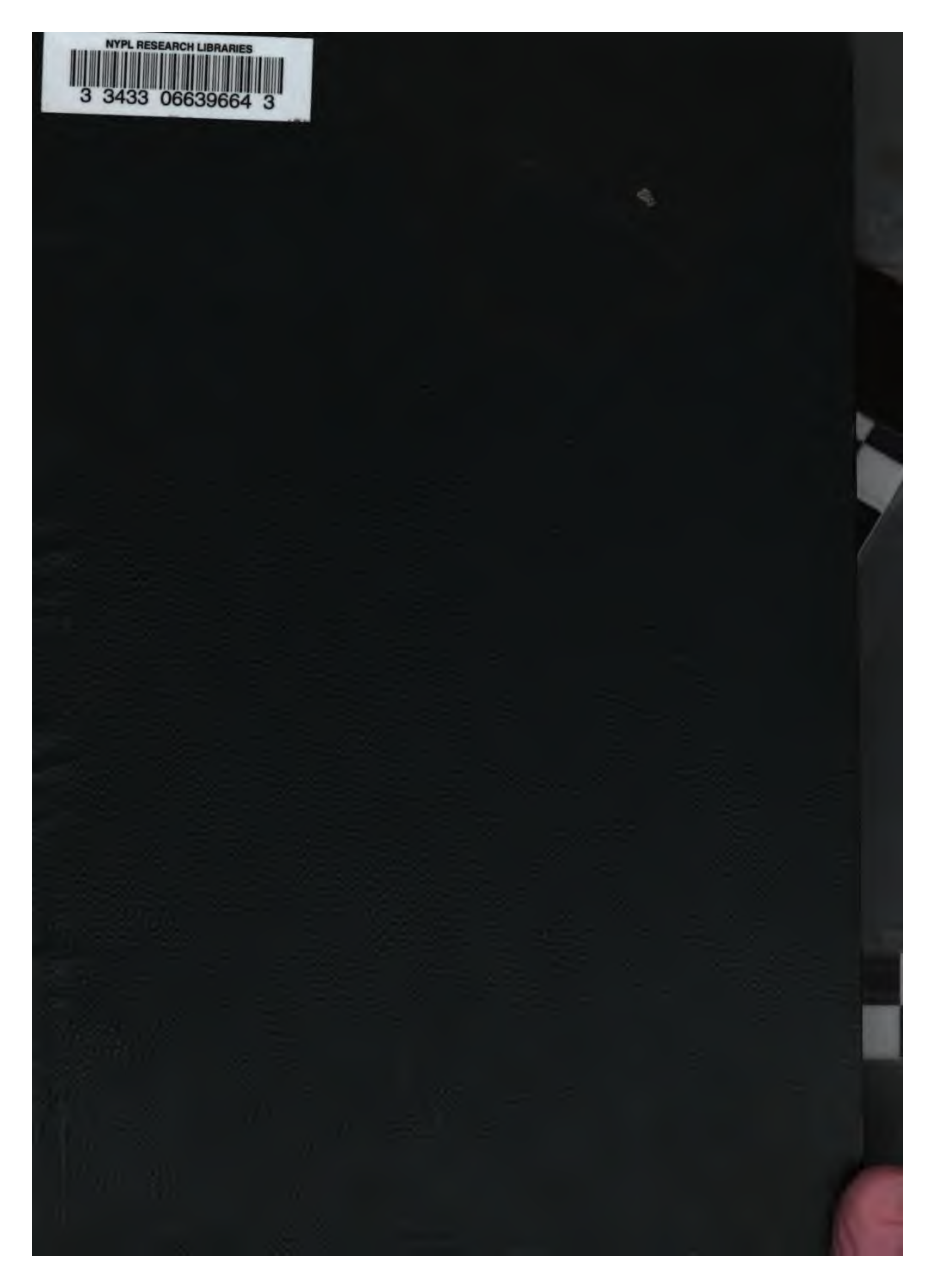
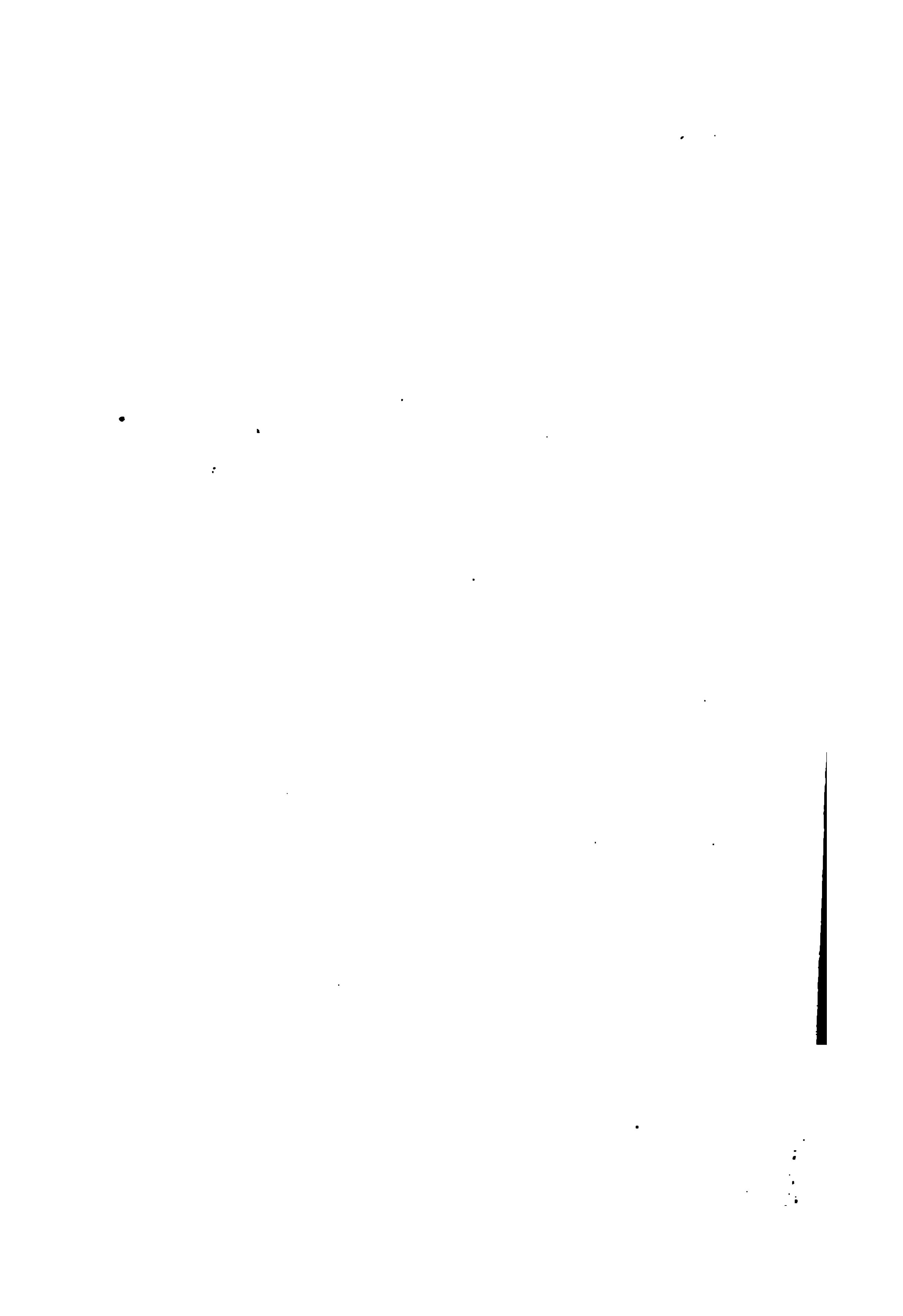
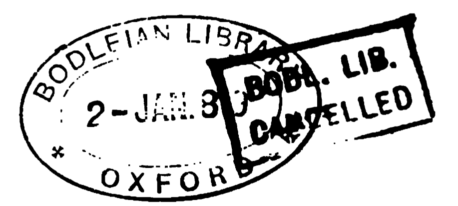









BODLEIAN LIBR
2-JAN. 3
OXFOR
LIB.
ELLED

MOLEKULARPHYSIK

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

MIKROSKOPISCHER UNTERSUCHUNGEN UND ANLEITUNG ZU SOLCHEN

SOWIE EINEM

ANHANG ÜBER MIKROSKOPISCHE ANALYSE

VON

DR. O. LEHMANN

PROFESSOR DER ELEKTROTECHNIK AM KGL. POLYTECHNIKUM
ZU DRESDEN.

ERSTER BAND

MIT 375 FIGUREN IM TEXT UND 5 CHROMOLITHOGRAPHIRTEN TAFELN.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1888.

(Der 2. Band befindet sich unter der Presse.)

muss. Insbesondere wollte ich ferner auch darlegen, wie das Mikroskop im Stande ist, gerade auf diesem Gebiete, sehr viele versteckte Vorgänge der Beobachtung zugänglich zu machen und es auch dem minder günstig situirten Physiker ermöglicht, der Wissenschaft reichliches neues Material an Thatsachen zu sammeln.

Lehrer und Liebhaber der Physik, denen größere Einrichtungen nicht zu Gebote stehen, die aber hinreichend Ruhe und Geduld besitzen, derartige zum Theil sehr subtile Untersuchungen durchzuführen, dürften mit Hülfe des Mikroskops wohl im Stande sein, manche für die Molekularphysik werthvolle Arbeiten auszuführen.

Durch übersichtliche Darstellung des vorhandenen Materials und durch eingehende an Beispielen illustrirte Anleitung wünschte ich die Ausführung solcher Arbeiten zu fördern. Das war der Gedanke, der zur Entstehung des Buches Anregung gab und vielleicht darf ich hoffen, diese Absicht, wenigstens einigermaßen, erreicht zu haben.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch die Verwerthung ähnlicher mikroskopischer Untersuchungen im Gebiete der Chemie, insbesondere bei Darstellung neuer (vorzugsweise organischer) Präparate, theils zum Nachweis der Identität oder Verschiedenheit zweier Stoffe, theils zur Prüfung der Reinheit oder Ermittlung von Verunreinigungen, theils zur näheren Feststellung charakteristischer Eigenschaften, ganz besonders der so scharf definirbaren Krystallform. Einiges hierüber enthält ein Anhang betitelt »Krystallanalyse«.

Der Nutzen des Mikroskops in dieser Hinsicht ist, wie ich vielfach durch eigene Erfahrungen zu lernen Gelegenheit hatte, ein so großer, daß voraussichtlich in nicht zu ferner Zeit dieses Instrument zu den wesentlichsten und nothwendigsten Hülfsmitteln des Laboratoriums zählen wird.

Aachen, Ende August 1888.

O. Lehmann.

INHALT.

*) Durch ein Versehen ist 5 zweimal gesetzt worden.

Einleitung.

Jahrhunderte hindurch fortgesetzte Beobachtungen und zahllose Experimente, insbesondere der neueren Zeit, haben gezeigt, dass trotz der scheinbaren Regellosigkeit und Willkür in der unendlichen Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen, trotz der Wandelbarkeit und scheinbar ausnahmslosen Unbeständigkeit aller Dinge, dennoch feste, allzeit gültige Gesetze bestehen und dass insbesondere zwei Dinge, Materie und Energie, mögen sie auch die sonderbarsten und verwickeltsten Wandlungen erfahren, niemals zerstört werden können und niemals neu aus Nichts hervorgehen.

Die Gesammtheit aller unserer Kenntnisse über das Bleibende und Gesetzmäßige im Wechsel der Erscheinungen bezeichnet man als »Naturwissenschaft«.

Die »Molekularphysik«, ein kleiner Theil der Naturwissenschaft, umfasst alle diejenigen allgemeinen Gesetze, welche die Zustandsänderungen*) der wägbaren**) Körper beherrschen.

Eine erste Frage, welche bei der Behandlung von Problemen aus dem Gebiete der Molekularphysik beantwortet werden muss, wäre hiernach die, was ist überhaupt ein Körper im Gegensatz zu den vielen Körpern, die den Weltraum erfüllen? Im gewöhnlichen Leben spricht man von einem Tisch, einer Brücke, einem Schlüssel. Ist jeder dieser Gegenstände ein Körper oder sind es nicht vielmehr Aggregate vieler einzelner Körper? Sind Bart, Rohr, Gesenk und Raute des Schlüssels Theile desselben oder ist jedes ein Körper für sich?***)

---

*) Wenn ein Körper seine Temperatur ändert, seine elektrische Ladung, seine Lage zur Erde u. s. w., so spricht man häufig auch von Zustandsänderungen des Körpers, während dies thatsächlich Aenderungen des Energiezustandes sind. Hier sind nur solche Aenderungen gemeint, die in Bezug auf die sog. Constanten des Körpers, Dichte, Krystallform, Brechungsexponent, elektrische Leitfähigkeit etc., eintreten.

**) Bekannte Theorien nehmen auch die Existenz eines Lichtäthers, verschiedener magnetischer und elektrischer Fluida an. Solche unwägbare Materien sind hier ausgeschlossen.

***) »Rohr« eines Schlüssels ist die Spindel desselben, gleichviel ob hohl oder massiv, »Gesenk« ein Wulst, welcher denselben hindert zu tief in das Schloss einzudringen, »Raute« der Griff.

Die Antwort auf diese Frage lautet: Im Sinne der Molekularphysik ist ein Ding nur dann ein Körper, wenn es physikalisch homogen ist, d. h. an jedem Punkte genau dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt. Da wo die Homogenität aufhört, befindet sich die Oberfläche des Körpers. Ließe sich durch kein Mittel eine Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften an den verschiedenen Punkten in der Masse eines Schlüssels nachweisen, so ist er nur als ein einziger Körper zu betrachten, mögen sich auch die oben genannten Theile desselben der äußeren Form nach aufs schärfste unterscheiden lassen; wäre aber z. B. an der Ansatzstelle des Bartes eine Schweiß- oder Löthfuge sichtbar, wo sich die Eigenschaften sprungweise ändern, während sie im übrigen constant sind, so hätte man es mit zwei aneinandergesetzten Körpern zu thun, und würde gar allmähliche (stetige Aenderung der Eigenschaften von einem Theil zum andern eintreten, so müsste man ihn als eine Combination von unendlich vielen Körpern betrachten.

Was die Ermittelung der physikalischen Eigenschaften anbelangt, so sind wir dabei fast ausschließlich auf den Gesichtssinn angewiesen und am leichtesten erkennen wir Verschiedenheiten der Lichtabsorption oder Reflexion, d. h. der Farbe und des Glanzes der Körper.

Die meisten in der Natur vorkommenden Körper und künstlich hergestellten Stoffe erweisen sich nun bei näherer Betrachtung durchaus nicht in obigem Sinne homogen, sondern sind vielmehr Aggregate sehr kleiner Körperchen, deren Umrisse gewöhnlich erst bei 100—300facher Vergrößerung deutlich hervortreten. Dasjenige Instrument, dessen der Molekularphysiker in erster Linie bedarf, ist also ein Mikroskop, welches genügend sein muss, in den verschiedenen in Betracht kommenden Fällen etwaige Inhomogenitäten aufzufinden und welches auch ermöglicht, an winzigen Präparaten Versuche vorzunehmen, wenn größere homogene Stücke nicht zu beschaffen sind oder die auszuführende Untersuchung nicht gestatten.

Da in den Lehrbüchern der Physik und physikalischen Technik das Mikroskop gewöhnlich nur hinsichtlich seiner theoretischen Construktion als Beispiel der Anwendung dioptrischer Gesetze besprochen wird, so mögen nachfolgend zunächst einige Bemerkungen über die praktische Ausführung zu verschiedenen Zeiten, insbesondere aber die neuesten Formen gegeben werden, welche ausreichend erscheinen, eine für die hier verfolgten Zwecke genügende, allerdings nur oberflächliche Vorstellung der verschiedenen Construktionsmethoden und der brauchbaren Hülfsvorrichtungen zu geben.

1. Ueber Einrichtung und Gebrauch des Mikroskops.

Eine eingehende Theorie des Mikroskops, sowie eine reichhaltige Zusammenstellung der neueren, speciell für botanische und zoologische Zwecke bestimmten Instrumente findet man in dem ausgezeichneten Werke von Dippel*), eine vortreffliche historische Uebersicht über die Entstehung und allmähliche Vervollkommnung in dem ebenso bekannten Werke von Harting**).

a) Linsen. Stative. Beleuchtungsvorrichtungen.

Die Kunst Linsen zu schleifen, d. h. durchsichtige Körper wie Edelsteine, Bergkrystall und Glas mit polirten, regelmäßig gewölbten Flächen zu versehen, so dass sie als Vergrößerungsgläser dienen konnten, war schon in sehr alten Zeiten bekannt. Wahrscheinlich haben aber solche Vergrößerungsgläser damals nur sehr geringe Verwendung gefunden und zur Zeit des Verfalls der Wissenschaften während eines fast tausendjährigen Zeitraums fehlt uns sogar jede Kunde von solchen. Die Mönche waren fast die einzigen, welche die Kunst erhielten und einigermaßen fortbildeten, ohne indess zur Herstellung eines wirklichen Mikroskops zu gelangen. Man beschäftigte sich anfänglich nur mit der Anfertigung sehr flacher Linsen zu Brillen oder weniger gewölbter Gläser zu Lupen; erst ganz allmählich, etwa um die Mitte des 17. Jahrhunderts, ging man zur Ausführung von Linsen mit sehr kurzer Brennweite über und gelangte so zunächst zum sog. einfachen Mikroskop, welches nur aus einer einzigen Linse besteht. Der Erste, welcher das einfache Mikroskop so einrichtete, dass es zu wissenschaftlichen Zwecken brauchbar wurde und auch eine große Reihe von Beobachtungen damit ausführte, ist Anton von Leeuwenhoek***). Er besaß große Geschicklichkeit und Geduld im Schleifen von Linsen, deren er 26 der besten der Londoner Royal Society vermachte, während die übrigen in seinem Nachlasse gefundenen, in Summa 419, im Mai 1747 öffentlich versteigert wurden. Von seinen Werken mögen hier insbesondere erwähnt werden:

*) Dippel, Das Mikroskop und seine Anwendung. 1. Theil. Braunschweig. 2. Aufl. 1882.

**) Harting, Theorie und allgemeine Beschreibung des Mikroskops. Ebda. 2. Aufl. 1866. Die gegebenen historischen Notizen sind im Wesentlichen dem letzteren entnommen.

***) Geb. den 24. Okt. 1632 zu Delft, gest. den 26. Aug. 1723 ebendaselbst; erst Angestellter in einem Amsterdamer Handlungshause, später Privatmann.

»On the figures of salts from vines etc.« (1685) — »On the figure of crystals« (1705) und »Arcana naturae ope microscopiorum detecta« (1708).

Das Mühsame des Schleifens kleiner Linsen von sehr starker Krümmung war Ursache, dass man suchte, solche auf anderem Wege herzustellen und damit auch thatsächlich einigen Erfolg hatte. Es gelang zuerst Hooke (1665) aus Glasfäden kleine Glaskügelchen zu schmelzen, und in der Folgezeit wurde dieses Verfahren so sehr verbessert, dass selbst Harting noch viele Jahre hindurch ein Mikroskop benutzte, dessen stärkere Linsen nur aus solchen Kügelchen bestanden. Mehrfach suchte man die Glaskügelchen durch Wassertropfen oder Tropfen stärker brechender Flüssigkeiten, wie namentlich Canadabalsam, zu ersetzen und zuweilen nicht ohne Erfolg. Insbesondere Brewster (1837) beschäftigte sich vielfach mit Herstellung solcher primitiver Linsen. Er brachte mittelst einer Nadel oder eines Haares ein Tröpfchen Flüssigkeit auf die Unterfläche eines Glastäfelchens (Deckgläschen), das vorher mit Natronsolution gereinigt worden war, und bekam so eine planconvexe Linse. Eine biconvexe erhielt er, wenn er auch auf die obere Fläche ein solches Tröpfchen brachte u. dergl.

Während die ersten einfachen Mikroskope an einem passenden Griffe in der Hand gehalten wurden, so begann man zu Anfang des 18. Jahrhunderts dieselben mit einem feststehenden Stativ, einem »Fuße«, zu versehen, und bald gesellte sich dazu ein »Objekttisch« zur Aufnahme und ein Spiegel zur Beleuchtung der Präparate, grobe und feine Einstellung und schließlich an Stelle der einfachen Linsen Systeme aus zwei und mehr Linsen, ja selbst Linsen aus Edelsteinen.

Trotz dieser wesentlichen Vervollkommnungen vermochte sich aber das einfache Mikroskop, wenigstens als Mittel für starke Vergrößerungen, nicht zu behaupten, sondern wurde allmählich, wenn auch spät, verdrängt durch das zusammengesetzte Mikroskop.

Die Erfindung des letzteren fällt wahrscheinlich ungefähr in das Jahr 1590 und wird Hans und Zacharias Janssen zugeschrieben. Dieses Instrument, welches bereits aus der bilderzeugenden Objektivlinse und der Okularlinse besteht, durch welche als Lupe das von der ersten erzeugte Bild betrachtet wird, hatte als Tubus zur Aufnahme der beiden Linsen ein Rohr aus vergoldetem Messing von anderthalb Fuß Länge und zwei Zoll Durchmesser, welches von drei Delphinen aus gleichem Metalle getragen wurde und auf einem Fuße aus Ebenholz aufgestellt war, der gleichzeitig dazu diente, mehrere kleine Instrumente und die zu betrachtenden Objekte aufzunehmen. Das älteste zusammengesetzte Mikroskop, von welchem wir eine Abbildung besitzen, ist beschrieben von Hooke im Jahre 1665. Es hatte bereits zwischen Objektiv und Okularlinse ein Mittelglas und Divini in Rom verwandte etwa

um dieselbe Zeit ein Okular aus zwei planconvexen Linsen, die ihre Krümmungen einander zukehrten. Das Gesichtsfeld wurde durch Hinzuziehung der dritten Linse vergrößert und geebnet und später wurde sie zu der mit der Okularlinse in ein Röhrchen gefassten Collektivlinse. Diese, sowie auch alle späteren Mikroskope bis zum Anfange unseres Jahrhunderts hatten noch einen sehr wesentlichen Mangel, der sie so wenig brauchbar erscheinen ließ, dass sie mehr als Spielerei, denn als wissenschaftliche Instrumente Verwendung fanden und sogar durch die einfachen Mikroskope weit übertroffen wurden. Es war dies der Mangel an Achromasie. Nachdem es nun aber gelungen war, achromatische Fernrohrobjektive herzustellen, lag der Gedanke nahe, die gleiche Verbesserung auch bei Mikroskopen anzubringen. Es gelang Herman und Jan van Deyl (1807) zuerst diese Neuerung auszuführen und zwar mit glücklichstem Erfolge. Im Jahre 1824 legte Selligue der Pariser Akademie ein Mikroskop vor, welches eine sehr wesentliche weitere Verbesserung enthielt, ein Objektiv aus einem System mehrerer achromatischer Linsen. Chevalier verband (1825) die Crown- und Flintglaslinsen durch Canadabalsam und Amici verbesserte 1827 die Okulare sehr wesentlich dadurch, dass er sie aus zwei planconvexen Linsen zusammensetzte, welche beide die ebene Fläche nach oben richteten. Amici construirte ferner auch zuerst für sehr starke Vergrößerungen Immersionssysteme, d. h. Objektive, welche nicht durch Luft, sondern durch eine Flüssigkeitsschicht vom Präparate getrennt werden, so dass dadurch wesentliche Lichtverluste vermieden und weit hellere und schärfere Bilder erzielt werden. Von besonderem Vortheil zur Untersuchung sehr kleiner Objekte sind namentlich die homogenen Immersionssysteme, welche nach Berechnungen von Prof. Abbe in der optischen Werkstätte von Dr. C. Zeiss in Jena angefertigt werden. Als Immersionsflüssigkeit dient bei diesen eigens hierzu präparirtes Cedernholzöl, welches den gleichen Brechungsexponenten wie Crownglas besitzt.

In neuester Zeit hat die Construktion der Mikroskopobjektive abermals wesentliche Fortschritte gemacht, indem Prof. Abbe sich nicht allein damit begnügte, durch möglichst genaue Berechnung des Strahlenganges die Fehler der Objektive auf ein Minimum zu reduciren, sondern auch im Verein mit Dr. Schott in Jena und mit Unterstützung des Königl. Preuß. Unterrichtsministeriums sich bemühte, neue Glassorten zu entdecken, welche die Ergebnisse der Theorie in möglichst vollkommener Weise zu verwerthen gestatteten. Diese Bemühungen waren von Erfolg gekrönt und die Objektive, welche aus diesen neuen Gläsern in der Werkstätte von C. Zeiss hergestellt werden, dürften wohl geeignet sein, manche Schwierigkeiten bei mikroskopischen Untersuchungen zu beseiti-

gen, deren Bewältigung bei den früheren mangelhaften Gläsern unmöglich schien.

Abbe (1886) schreibt über die Vortheile der neuen Objektive: »Praktisch verhalten sich also solche Objektive so, wie entsprechende Objektive gewöhnlicher Art von merklich größerer Apertur. So entwirft z. B. ein Trockenobjektiv, dessen Apertur nicht nennenswerth größer ist, als diejenige der jetzt gebräuchlichen stärkeren Trockensysteme, von Pleurosigma angulatum bei centraler Beleuchtung ein Bild, welches in der Klarheit und Bestimmtheit der Zeichnung von dem Bilde guter Wasserimmersionslinsen der bisherigen Art kaum zu unterscheiden ist. Die Wasserimmersion aber darf, nach entsprechenden Beobachtungen, hinsichtlich der optischen Leistung als der bisherigen homogenen Immersion mindestens ebenbürtig hingestellt werden, abgesehen von dem praktischen Vorzug der letzteren, die Deckglascorrektion entbehrlich zu machen. — Der Vorsprung kommt namentlich zur Geltung bei Beleuchtung mit breitem centralen Lichtkegel, wie ihn der Beleuchtungsapparat mit weitem Diaphragma liefert.

Zweitens wird, da bei den neuen Objektiven das Hindernis beseitigt ist, welches bisher einer beträchtlicheren Steigerung der Vergrößerung durch die Okulare im Wege stand, die stärkste Vergrößerung, welche bei einer gegebenen Apertur jeweilig in Frage kommen kann, schon mit einem Objektiv von relativ langer Brennweite erreicht, und es werden demnach die bis dahin erforderlichen sehr kurzen Brennweiten überhaupt überflüssig. . . . Es leuchtet ein, dass ein Objektiv von 3 mm Brennweite, wenn es befähigt ist, mittels geeigneten stärkeren Okulars eine scharfe Vergrößerung von 1200—1500 zu gewähren, in genannter Beziehung mehr bietet, als ein Objektiv mit der bisher erforderlichen viel kürzeren Brennweite, weil jenes zugleich die Leistung eines mittleren Objektivs mit in sich begreift, wenn man die schwachen Okulare in Anschlag bringt.«

Für die meisten der im Folgenden zu beschreibenden Versuche sind übrigens starke Vergrößerungen unnöthig, 60—100fache Vergrößerung genügt fast stets. Sehr erwünscht ist dagegen möglichst großer Abstand des Objektivs vom Objekte, da es vielfach nöthig wird, letzteres zu erwärmen und bei geringer Objektivdistanz hierbei die Linsen Schaden nehmen können und auch weil dann das Verfolgen des zu beobachtenden Prozesses mit freiem Auge sehr erschwert ist.

Die ältesten zusammengesetzten Mikroskope waren zur Beobachtung im auffallenden Licht eingerichtet. Das Licht einer Lampe wurde durch eine mit Wasser gefüllte Glaskugel und durch eine biconvexe Linse auf das Objekt concentrirt. Erst 1685 wurde von Tortona ein Mikroskop zur Beobachtung im durchfallenden Licht gebaut, welches

aber in der Hand gehalten werden musste. Das Objekt wurde auf dem Objekttischchen zwischen zwei Glasplatten eingeklemmt und durch Auf- und Abschrauben eines Ringes in passende Entfernung vom Objektiv gebracht. Noch weit später wurde durch Hertel (1715) das erste Mikroskop beschrieben, bei welchem die Beleuchtung durch einen kleinen Hohlspiegel bewirkt wurde, so wie wir ihn auch jetzt noch benutzen, so dass also trotz der Befestigung des Mikroskops auf einem stabilen Fuße auch Beobachtung im durchfallenden Licht möglich war. Van Deyl's (1807) achromatisches Mikroskop nähert sich bereits in seiner Form der heute gebräuchlichen, besitzt aber noch den Nachtheil, dass nicht der Tubus, sondern der Objekttisch verschiebbar ist. Letzterer muss durchaus stabil sein und selbst einem kräftigen Drucke mit der Hand nicht merklich nachgeben, wenn man nicht während der Beobachtung fortwährenden Störungen ausgesetzt sein will. Die ersten Mikroskope Amici's waren mit horizontalem, kurz vor dem Objekttisch unter Einschaltung eines rechtwinkligen Prismas gebrochenen Tubus versehen. Sie haben den wesentlichen Nachtheil, dass der Objekttisch zu hoch liegt, so dass ein Manipuliren auf demselben sehr ermüdend wird. Chevalier hat später speziell für chemische Arbeiten, um das Beschlagen des Objektivs mit Dämpfen etc. zu hindern, die Anordnung von Tubus und Objekttisch umgekehrt, welche Construktion auf Anregung von Lawrence Smith (1852) von Nachet weiter vervollkommnet wurde und in Fig. 1 (S. 8) in ihrer neuesten Form dargestellt ist*).

Mittelst der Schrauben O und T kann der schief gestellte, geknickte Tubus in zwei zu einander senkrechten Richtungen in horizontaler Ebene verschoben und so eine bestimmte Stelle des Präparats ins Gesichtsfeld gebracht werden. Die grobe Einstellung geschieht durch Höher- und Tieferschrauben des Objektivs, die feine Einstellung durch Verstellen des Objekttisches mittelst der Schraube V. Das Präparat auf dem in der Figur dargestellten Instrumente ist in eine kleine tubulirte Gaskammer eingeschlossen, durch welche mittelst enger Kautschukschläuche je nach Bedarf Gase hindurch geleitet werden können. — Die Beleuchtung des Präparats erfolgt von oben mittelst des an dem Träger B befestigten Hohlspiegels.

Trotz ihrer Vortheile beim Arbeiten mit Substanzen, welche das Objektiv beschädigen können, ist auch diese Einrichtung nicht ganz vollkommen, denn der Raum unterhalb des Objekttisches eignet sich weit besser als der oberhalb zur Anbringung eines Erwärmungsapparates, wie er zu chemischen Arbeiten unentbehrlich ist.

*) Ueber die ältere Form dieses Mikroskops für chemische Zwecke siehe auch Smith, Sill. J. (2) XIV, 233. (1852.)

Als die beste Form von Stativ und Beleuchtungsvorrichtung, wenigstens für gewöhnliche Zwecke, muss daher diejenige anerkannt werden, welche heute mit geringen Modifikationen allgemein adoptirt ist



Fig. 1. Chemisches Mikroskop von Nachet.

und aus der Abbildung eines kleinen Mikroskops von Seibert (Fig. 2) deutlich zu ersehen ist. Der Objekttisch ist mit dem Fuße fest verbunden und der Tubus wird demselben durch grobe und feine Einstellung genähert oder davon entfernt. Zur groben Einstellung dient einfach Verschiebung in einer Hülse oder Schlittenführung entweder von freier Hand oder mit Hülfe von Zahnstange und Trieb, zur feinen Einstellung eine Prismaführung mit Mikrometerschraube.

Zur Beleuchtung dient am besten gewöhnliches Tageslicht (von einer weißen Wolke kommend), welches entweder direkt oder mit Hülfe des Planspiegels dem Objekte zugeführt wird. Für stärkere Vergrößerungen concentrirt man dasselbe etwas durch Zwischenfügen von Sammel-

linsen oder Ersetzung des Planspiegels durch einen Hohlspiegel. Die Spiegel der gebräuchlichsten Mikroskope sind daher in der Regel doppelt, auf der einen Seite eben auf der andern concav.

Ist der Gebrauch des Tageslichtes ausgeschlossen, so leitet man die Strahlen einer starken Petroleum- oder Gasflamme, die man noch durch eine Sammellinse von etwa 10 cm Durchmesser und ebenso großer Brennweite concentrirt hat, auf den Spiegel, beziehungsweise auf das Präparat. Es tritt hierbei freilich die gelbe Farbe dieses Lichtes als erhebliche Störung hinzu, doch kann man diesen Uebelstand ohne Schwierigkeit ziemlich vollständig dadurch beseitigen, dass man auf das Okular ein blaues Glas (Brillenglas) auflegt, dessen Farbe so gewählt wird, dass sie die gelbe Farbe des Lichtquelle gerade compensirt.



Fig. 2. Seibert's Mikroskop.

Steht eine elektrische Beleuchtungsanlage zur Verfügung, so kann man natürlich auch eine Glühlampe, falls Erwärmung des Präparates nicht nöthig ist, in gleicher Weise wie eine Gas- oder Petroleumlampe als Lichtquelle benutzen. Man wählt zweckmäßig eine solche, welche auf der einen Hälfte mit Silber belegt ist, so dass diese Hälfte gleichzeitig als Reflektor wirkt. Sie wird in gleicher Weise wie sonst der Spiegel des Mikroskops an einem beweglichen Arm befestigt und empfängt den Strom durch Zuleiter, welche längs dieses Armes fortgeführt sind und in Klemmschrauben endigen, die auf dem Fuße des Mikroskops dauernd befestigt sind. Steht eine in constantem Betrieb befindliche elektrische Beleuchtungsanlage nicht zu Gebote, so dürfte die Anwendung einer Glühlampe kaum von Nutzen sein, denn die Füllung der Elemente, die zur Speisung derselben nöthig sind, ist eine lästige und zudem kostspielige Manipulation, die die wenigen Vorzüge, welche die Glühlampe bietet, nicht aufzuwiegen vermag. Höchstens bei sehr starken Vergrößerungen, die eine intensive Lichtquelle erfordern, würde man wohl der Glühlampe den Vorzug geben, da man sie dem Präparat sehr nahe bringen und somit, selbst wenn sie nur minimale Dimensionen besitzen sollte, die Lichtstärke innerhalb sehr weiter Grenzen ändern kann.

Wird dem Objekte allzuviel Licht zugeführt, so ist man nicht mehr im Stande, feine Einzelheiten zu erkennen, es muss somit, welche Beleuchtungsart man auch wählen mag, eine Vorrichtung vorhanden sein, um das Licht nach Bedürfnis zu dämpfen und einzuschränken. Eine solche Vorrichtung ist die »Blendung«. Schon Johannes Musschen-

brock (1687—1748) brachte bei seinem einfachen Mikroskop hinter dem Objekte ein um einen Stift drehbares Täfelchen zu diesem Zwecke an. Später wurde die gleiche Vorrichtung durch Lebaillif auch auf das zusammengesetzte Mikroskop übertragen und selbst heute noch findet man sie in unveränderter Form bei vielen Mikroskopen angewendet (Fig. 3). Die Scheibe ist mit seichten Vertiefungen versehen, welche den einzelnen Löchern entsprechen und in welche bei der Drehung eine Feder einspringt, so dass man leicht fühlt, ob die Scheibe sich in richtiger Stellung befindet oder noch weitere Drehung nöthig ist.

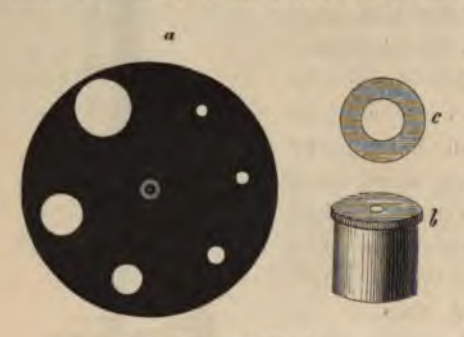


Fig. 3. Blendscheibe.

In manchen Fällen kann diese Drehscheibe zugleich die Stelle eines »Schlierenapparates« vertreten. Stellt man dieselbe nämlich so, dass eine Oeffnung stark excentrisch steht und verschiebt dann den Spiegel derart, dass er zwar noch Licht durch die Oeffnung auf das Präparat wirft, dass aber dieses Licht nicht mehr direkt in das Objektiv eindringen kann, dann wird man beim Hindurchsehen das Gesichtsfeld mehr oder minder dunkel oder völlig schwarz sehen, aber alle Stellen des Präparats mit genügend stark verschiedenem Brechungsverhältnis (Schlieren), da sie die Bahn der Strahlen ändern, stark erleuchtet oder noch dunkler als der Hintergrund. In noch höherem Maße gilt dies von den Grenzen einzelner isolirter Theilchen des Präparats, so dass diese sehr hell erleuchtet oder intensiv schwarz auf dunkelgrauem Grunde scharf hervortreten. In manchen Fällen genügt es schon, an Stelle der Blendscheibe die Hand oder irgend einen andern undurchsichtigen Körper in passender Stellung vor den Spiegel zu halten, in anderen Fällen ist man dagegen genöthigt, complicirtere Einrichtungen zu Hülfe zu nehmen, bezüglich deren auf die ausführlicheren Werke über die Einrichtung des Mikroskops verwiesen werden möge.

Gute Dienste leistet in manchen Fällen eine Vorrichtung, welche nach dem Princip von Töpler's Schlierenapparat (1866) von Seibert (1882) angegeben worden ist. In der einfachen Form, wie ich sie anwende, kann man sich dieselbe leicht selbst herstellen. Auf die größte Oeffnung der Blendscheibe wird ein halbmondförmiges geschwärztes Blättchen aufgelegt, welches zweckmäßig an einem Ringe befestigt ist, der sich in der Oeffnung drehen lässt. Man sucht nun, wenn das Objektiv so eingestellt ist, dass das Präparat deutlich erscheint, die Stelle über dem Objektiv, an welcher ein objektives Bild der halbmondförmigen Oeffnung

in der Blendscheibe entsteht. Es lässt sich dies unschwer bewirken, wenn man den Tubus entfernt, ein Stückchen Pauspapier über das Objektiv hält und dieses probirend auf und ab schiebt. Die Stelle befindet sich gewöhnlich in dem trichterförmigen Messingröhrchen, in welches die Objektivlinsen gefasst sind. Hier legt man nun ein zweites halbmondförmiges geschwärztes Blättchen auf, so dass von oben gesehen gar



Fig. 4. Zeiss' Mikroskop.

kein Licht mehr in den Tubus eintreten kann. Durch passende Einstellung der Blendscheibe sorgt man dafür, dass beide, das Bild des unteren Halbmonds und der wirkliche obere Halbmond, genau in einer Ebene liegen und durch Drehung des unteren oder oberen dafür, dass die geraden Seiten derselben parallel werden, und durch Drehung der Blendscheibe, dass sie sich berühren. Setzt man nun das Okular auf und betrachtet ein Objekt mit Schlieren oder einzelnen durchsichtigen Körn-

chen, Kryställchen u. dergl., so sieht man diese sehr schön erleuchtet auf dunklem Grunde hervortreten und kann durch Aenderung der Spiegelstellung, sowie durch Drehen des Präparates darin noch mancherlei Variationen bewirken, da die Beleuchtung eine einseitige ist.

Benutzt man an Stelle des unteren Halbmonds eine undurchsichtige runde Scheibe, wie sie manchen Mikroskopen beigegeben ist, und ersetzt den oberen entsprechend durch einen Ring, so erzielt man ähnliche Effekte, doch ist in diesem Falle die Beleuchtung allseitig und erscheint deshalb unnatürlich. Von Ausnahmefällen abgesehen, dürfte also die erstere Vorrichtung vorzuziehen sein. Der Ring ist übrigens nur dann nöthig, wenn man ein ganz dunkles Gesichtsfeld erzielen will, andernfalls sind die im Mikroskoptubus zur Abhaltung der Randstrahlen und des von den Wänden reflektirten Lichtes angebrachten Blenden schon völlig ausreichend, die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen.

Schließlich sei noch die Abbe'sche Beleuchtungsvorrichtung erwähnt, welche aus Fig. 4 (S. 11), ein Zeiss'ches Mikroskop darstellend, zu ersehen ist und in noch höherem Grade als eine einfache Blendscheibe die Beleuchtung zu ändern gestattet. Das Wesentliche dieses Apparates besteht in einem großen, aus zwei Linsen gebildeten Objektivsystem, welches in die Oeffnung des Objekttisches über die Blendscheibe eingesetzt wird und die Strahlen so sehr concentrirt, dass ein in Wasser liegendes Präparat noch von Strahlen getroffen wird, die 60° gegen die Achse geneigt sind. Die Blendscheibe lässt sich durch Zahnstange und Trieb verschieben und so die centrische Beleuchtung allmählich in eine schiefe überführen.

b) Mikroskopische Messvorrichtungen.

Um das Gesehene präcise beschreiben zu können, ist es in der Regel nöthig, gewisse Dimensionen oder Winkelwerthe an den beobachteten Objekten entweder direkt oder wenigstens an einer getreuen Zeichnung oder Photographie zu messen. Der Erste, der eine sehr einfache Methode zur Messung der Größen, sowie zum Zeichnen der Objekte angab, war Robert Hooke (1665). Sein Verfahren, welches auch jetzt noch in manchen Fällen angewendet wird, besteht darin, dass man mit dem einen (linken) Auge das Präparat im Mikroskope betrachtet und gleichzeitig mit dem andern den auf dem Tische liegenden Maßstab, Winkelmesser oder die Spitze des zeichnenden Bleistifts. Man kann auf solche Weise auch leicht die Vergrößerung eines Mikroskopes bestimmen, indem man einen Körper von bekannter Länge als Objekt benutzt und zählt, wie viel Theilstriche sein Bild bei diesem Doppelsehen auf dem Maßstabe einnimmt. Am besten eignen sich als solche Objekte die im

Handel zu erhaltenden »Objektivmikrometer«, d. h. sehr feine Theilungen auf Glas, am zweckmäßigsten 1 mm in 100 gleiche Theile getheilt. Würde z. B. der Raum zwischen zwei solchen Theilstrichen an dem Maßstab 14 mm bedecken, so würde die Vergrößerung 1400 mal sein. Indem man den Maßstab etwas höher oder tiefer legt, wird man hierbei auch leicht sehen, wie die Vergrößerung sich ändert je nach der Entfernung, auf welche das Auge accommodirt ist. Als Normalabstand gilt 25 cm.

Ein Objektivmikrometer könnte auch dazu dienen, direkt die Größe eines Objekts zu messen, indem man letzteres einfach darauf legt und zusieht, wieviel Theilstriche es einnimmt. Weit vortheilhafter ist indess die indirekte Messung unter Zuhülfenahme eines »Okularmikrometers« (Fig. 5), welches zuerst von Th. Balthasar (1710) empfohlen, von Hertel (1716) ausgeführt und von Benjamin Martin (1739) verbessert wurde. Es ist dies ebenfalls eine feine, willkürliche Theilung auf Glas, welche auf das Diaphragma im Okular aufgelegt wird, so dass sie zugleich mit einem unter dem Objektive liegenden Präparate deutlich erscheint. Man legt zunächst ein Objektivmikrometer unter und sieht zu, wieviel Theile des Okularmikrometers sich mit einem Theile des Objektivmikrometers decken. Hat man so ein für alle Male die Werthe der Theilung des Okularmikrometers für ein bestimmtes Objektivsystem ermittelt, so genügt es zur Messung eines Präparates zu beobachten, wieviel Theile des Okularmikrometers dasselbe einnimmt, da man nun nur noch die Zahl mit dem gefundenen Werthe eines Theils des Okularmikrometers zu multipliciren hat. Zu bemerken ist dabei, dass man zweckmäßig nicht einfach die Deckung von Theilen des Objektivmikrometers mit Theilen des Maßstabes beobachtet, sondern eine Gruppe von Theilen aus der Mitte des Gesichtsfeldes auf weißem Papier in der anfänglich angegebenen Weise oder mittelst einer der später noch zu beschreibenden Zeichenvorrichtungen durch zwei feine Bleistiftlinien abgrenzt, wobei man aber das Auge möglichst ruhig halten muss, und nachträglich den Abstand dieser Linien an einem genauen Maßstab abmisst und den Werth eines einzelnen Theils daraus berechnet.



Fig. 5. Glasokularmikrometer.

Ein sehr fein getheiltes Objectivmikrometer (Testplatte, Probetäfelchen) kann außer zur Bestimmung der Vergrößerung des Mikroskops auch zur Bestimmung seiner auflösenden Kraft dienen. Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts gelang es Coventry 1 mm in 400 Theile zu theilen, Froment in Paris lieferte später Glasmikrometer, auf welchen 1 mm in 1000 Theile getheilt war. (Nebenbei mag bemerkt werden, daß $^1/_{1000}$ mm auch Mikromillimeter genannt und bei Angaben über mikroskopische Messungen

durch 1 μ bezeichnet wird.) Am weitesten gelangte aber in der Kunst feine Theilungen herzustellen der verstorbene Nobert, welcher dazu eine Kreistheilmaschine verwandte, mit Hülfe deren ein die zu theilende Platte tragender Schlitten unter dem feststehenden Reißerwerk fortbewegt wurde. Der Diamant des Reißerwerks hatte, um zu rasche Abnutzung zu vermeiden, die Form einer Schneide von ca. 1 mm Länge. Die Uebertragung der Bewegung auf den Schlitten geschah bei Herstellung von Mikrometern durch ein auf die Achse der Theilmaschine sich aufwickelndes äußerst dünnes Stahlband, bei Herstellung der Testplatten einfach durch einen an der Achse der Theilmaschine befestigten Zahn, der direkt auf den Schlitten wirkte. Dieser selbst war ein hochpolirter, glasharter Stahlcylinder, der in zwei V-förmigen Lagern auf zwei Paaren convex geschliffener und ebenfalls hochpolirter Rubine auflag. Sehr sorgfältig musste (mit Hülfe einer kleinen Theilscheibe) die Stellung der Diamantschneide und durch kleine Gewichte der auf derselben lastende Druck passend justirt werden*). Es gelang ihm auf solche Weise 1 mm in mehr als 4000 gleiche Theile zu theilen, während Fraunhofer (1803), der gleichfalls in Herstellung feiner Theilungen große Erfahrung hatte, mittheilt, es sei ihm noch nicht gelungen Linien auf Glas zu bringen, deren 32000 auf den Pariser Zoll (also 1171 auf 1 mm) gehen und hinzufügt: »und es möchte auch für Menschenhände, welcher Maschine man sich auch bedienen mag, nicht wohl möglich sein«.

Speciell zur Prüfung der auflösenden Kraft von Mikroskopen stellte Nobert Probetäfelchen her, auf welchen Gruppen solcher Theilungen in stufenweise zunehmender Feinheit enthalten waren, leider anfänglich nicht immer in gleicher Anzahl. Die späteren sollen indess durchaus vergleichbar sein. Sie enthalten 19 Gruppen, bei welchen (nach Dippel) folgende Linienzahlen auf 1 mm kommen: 443, 656, 886, 1108, 1329, 1550, 1772, 1994, 2215, 2437, 2658, 2820, 3100, 3323, 3544, 3766, 3987, 4209, 4430.

Bei Prüfung eines Objektivs darf man übrigens nicht darauf sehen, welche dieser Gruppen noch als feine Streifung erkennbar ist, sondern bei welcher alle einzelnen Linien noch deutlich und scharf erkannt werden können. Die Prüfung darf auch nicht bei stark bewölktem oder sehr veränderlichem Wetter vorgenommen werden, da der stete Wechsel der Beleuchtung das Auge bei Beobachtung so feiner Objekte zu sehr ermüdet.

Zuweilen werden an Stelle der besprochenen »Glasmikrometer« »Schraubenmikrometer« gebraucht, welche, wenn gut gearbeitet, große Empfindlichkeit besitzen, indess auch sehr theuer sind. Das Prin-

*) Näheres hierüber s. Schröder, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1887. p. 343.

cip, welches denselben zu Grunde liegt, ist fast ebenso alt, wie das den Glasmikrometern zu Grunde liegende, denn schon Hertel (1716) und Benjamin Martin (1739) verfertigten Mikrometer, deren Hauptbestandtheil eine Schraube bildete. Ein Mikrometer von annähernd der jetzt gebräuchlichen Form wurde zuerst von Ramsden (1783) construirt. Später wurde es namentlich durch v. Mohl noch etwas vervollkommnet, wird aber heute nur noch selten benutzt, da die wohlfeileren Glasmikrometer durchaus genügende Genauigkeit besitzen. Immerhin findet man es

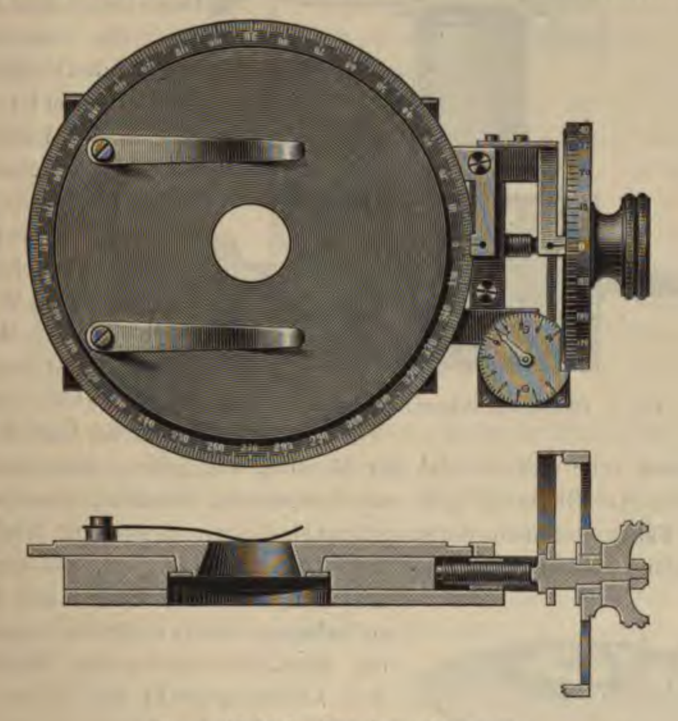


Fig. 6. Objektivschraubenmikrometer.

noch bei manchen physikalischen Instrumenten mit Ablesemikroskopen, es mag also kurz beschrieben werden. Man unterscheidet ebenfalls Objektiv- und Okularschraubenmikrometer. Dieselben sind in der Form wie sie von Zeiss geliefert werden, ersteres in Fig. 6, letzteres in Fig. 7 dargestellt. Das Objektivschraubenmikrometer besteht einfach aus einem mittelst Mikrometerschraube verschiebbaren Schlitten, der noch eine Drehscheibe trägt, um das Präparat genau auf einen Okularfaden einstellen zu können. Die Ablesung der ganzen Umdrehungen der Schraube wird durch den über einem Zifferblatt sich drehenden Zeiger ermöglicht, die Ablesung der Bruchtheile erfolgt am Umfang der Trommel. Das Okular-

schraubenmikrometer trägt auf seinem Schlitten das Okular, welches also als Ganzes über das Bild fortgeführt wird. Auf der untern ebenen Fläche der Vorderlinse ist das als Index dienende Kreuz eingravirt. Dieselbe gleitet in sehr geringer Entfernung über der Fläche einer zweiten festen Linse, auf welche eine Skala eingravirt ist. Diese feste Linse bewirkt, dass die vom Objektiv kommenden Hauptstrahlen parallel gerichtet werden, so dass die Verschiebung des Okulars keine Excentricität in optischer Beziehung hervorruft.

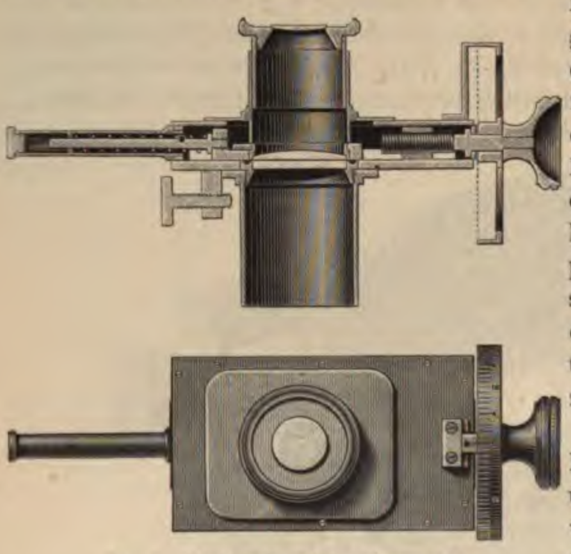


Fig. 7. Okularschraubenmikrometer.

Eine Vorrichtung zur Messung von Winkeln unter dem Mikroskop wurde zuerst von Brewster (1813) construirt. Später hat Carl Schmidt (1846) eine sehr einfache Art der Messung angegeben, darin bestehend, dass man das Okular (Fig. 8) mit Fadenkreuz versieht, dasselbe dreht, bis ein Faden mit dem einen Schenkel des zu messenden Winkels zusammenfällt und nun mißt, welche Drehung nöthig ist, um den Faden mit dem andern Schenkel zur Deckung zu bringen, wobei natürlich vorausgesetzt ist, dass der Scheitel des Winkels mit dem Kreuzungspunkt der Fäden zusammenfalle. Zweckmäßiger als ein Fadenkreuz ist ein Okularmikrometer mit langen Strichen, da in diesem Falle die letzterwähnte Bedingung nicht erfüllt zu sein braucht.



Fig. 8. C. Schmidt's Goniometer.

Leeson (1846) hat die Methode noch mehr vervollkommnet dadurch, dass er einen Doppelspath in das Okular einschaltet, so dass man das Präparat, etwa einen Krystall, doppelt sieht und nun Fadenkreuz oder Mikrometer völlig entbehren kann, indem man die Drehung misst, welche nöthig ist, die beiden Bilder aus der Lage, in welcher zwei entsprechende Schenkel in einer Geraden liegen, in diejenige, in welcher die andern beiden

Schenkel des zu messenden Winkels in einer Geraden liegen, überzuführen.

Die Messung nach diesem Princip erfordert also, dass das Okular mit Kreistheilung versehen sei, auf welcher ein fester Index die Drehung ablesen läßt oder umgekehrt mit einem Index, während der Tubus die Theilung trägt.

Vorrichtungen dieser Art werden nun fast einzig gebraucht bei Messungen von Krystallwinkeln. Bei Beobachtungen über Krystallisation bedarf man aber nothwendigerweise des unten bei den Polarisationsvorrichtungen zu erwähnenden Drehtisches mit Theilscheibe, welcher in Combination mit dem Okularmikrometer schon ohne weiteres die Winkelmessung gestattet, da man ja damit das Objekt bis zu jeweiligem Parallelismus der Winkelschenkel mit den Theilstrichen drehen kann; es erscheint somit ein besonderes »Okulargoniometer« als sehr entbehrliche Beigabe und wird auch nur selten benutzt.

Southworth und Porter (1870) haben sich einfache Okularmikrometer und Mikrogoniometer dadurch hergestellt, dass sie große Theilungen auf Papier zweimal, jeweils unter Reduktion der Größe photographirten, so dass durchsichtige Positive entstanden. Natürlich wird man solche nur dann anwenden, wenn man genöthigt ist auf geringen Preis zu sehen.

Für manche Zwecke ist es vortheilhaft, auch Dickenmessungen ausführen zu können. Bei den Mikroskopen, welche mit einer Mikrometerschraube zur feinen Einstellung versehen sind, kann dies ohne weiteres geschehen, nachdem man die Mikrometerschraube mit getheilter Trommel und Index versehen hat. Man stellt zunächst die Oberfläche des Objektträgers scharf ein, legt dann den Gegenstand auf und mißt die Verschiebung, die nöthig ist, bis nunmehr dessen Oberfläche scharf erscheint.

c) Mikroskopische Polarisationsvorrichtungen.

Eine Vorrichtung zur Beleuchtung der Objekte mit polarisirtem Licht wurde zuerst von Brewster (1817) beim einfachen Mikroskop angewandt, nämlich ein sog. Glassatz oder ein Kalkspathrhomboeder, bei welchem das eine Strahlenbündel durch einen Schirm abgeblendet war. Als Analysator diente ein Turmalinblättchen.

Beim zusammengesetzten Mikroskop wurden polarisirende Vorrichtungen zuerst von Henry Fox Talbot (1834?) angewandt, nämlich zwei Nicol'sche Prismen, das eine als Polarisator unter dem Objekttisch, das andere als Analysator über dem Okular. Bis in die neueste Zeit hat man diese Einrichtung beibehalten mit der einzigen Modifikation,

dass die Nicol'schen Prismen durch andere polarisirende Prismen ersetzt wurden und der Analysator eine Kreistheilung zur Messung der Drehung der Polarisationsebene erhielt. Ein Haupttheil, der zur Verwerthung der Beobachtungen im polarisirten Licht unumgänglich nöthig ist, wurde den Mikroskopen merkwürdigerweise erst in neuester Zeit auf Veranlassung von Rosenbusch (1876) beigefügt, nämlich der drehbare Objekttisch. Zu andern Zwecken haben zwar bereits früher Frankenheim (1836) und Welker (1856) eine »Objektdrehscheibe« (Fig. 9) empfohlen, doch sind diese Vorrichtungen aus dem Grunde ungenügend, weil sie keine Centrirung ermöglichen. Ich selbst habe ebenfalls lange Zeit mit einer solchen nicht centrirbaren Scheibe gearbeitet und empfand es als großen Vortheil, als ich zum ersten Male Gelegenheit hatte, eine centrirbare zu benutzen. Auch Rosenbusch arbeitete zuerst mit einer einfachen Drehscheibe (siehe dessen »mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien«, Stuttgart 1873), veranlasste aber später den durch seine hervorragenden Leistungen auf diesem Gebiete weltbekannten Mechaniker Fuess in Berlin, ein vollkommeneres Instrument mit Centrirvorrichtung herzustellen (Fig. 10). Ich selbst hatte noch als Schüler Rosenbusch's Gelegenheit, dieses Instrument zu sehen und construirte mir darnach, allerdings mit sehr primitiven Mitteln, ein eigenes, welches später vielfachen Umänderungen unterzogen wurde,



Fig. 9. Objekt-Drehscheibe.

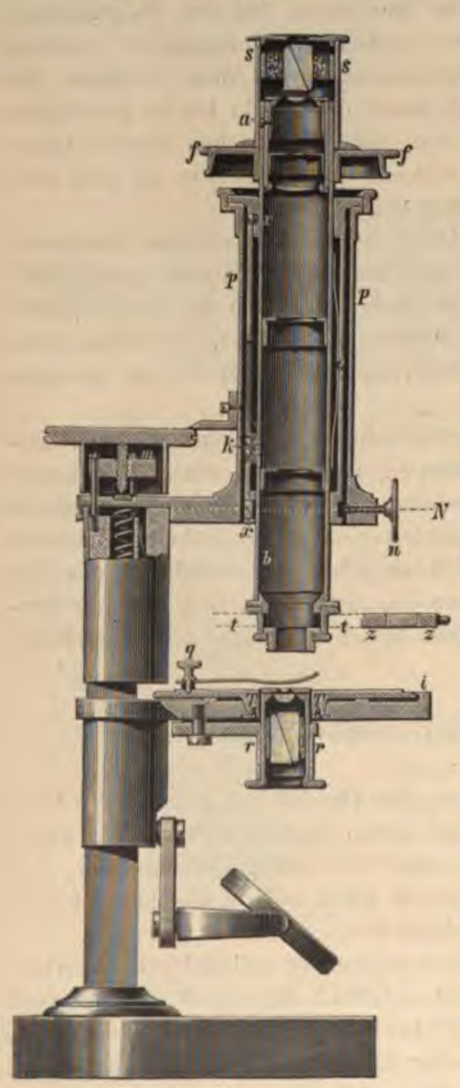


Fig. 10.

um es für meine krystallographischen Untersuchungen brauchbar zu machen.

Fig. 11 zeigt die neueste Form dieses Fuess'schen Mikroskops. Linsen, Stativ und Beleuchtungsvorrichtung entsprechen den gleichen Theilen eines gewöhnlichen Mikroskops. Man bemerkt dagegen unterhalb des Objekttisches den drehbar in einer Hülse befestigten Nicol *P* und über dem Objektiv den analysirenden Nicol *N*, letzteren in ein viereckiges Kästchen eingeschlossen, welches rasch durch einen leichten Druck in das Innere des Tubus eingeschoben oder durch einen entgegengesetzten Druck auf eines der Knöpfchen *o* wieder daraus entfernt werden kann. In diesem Kästchen befindet sich außer dem Analysator noch eine schwache Linse, welche die durch Einschieben des Nicols bewirkte Störung im Gang der Lichtstrahlen wieder ausgleicht, so dass man nicht nöthig hat, nach dem Einschieben von Neuem scharf einzustellen, also sehr leicht von der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols übergehen kann zu der Beobachtung bei nur einem Nicol. Zwischen Analysator und Objektiv befindet sich ein Schlitz zur Einschaltung von Gyps- oder Glimmerblättchen.

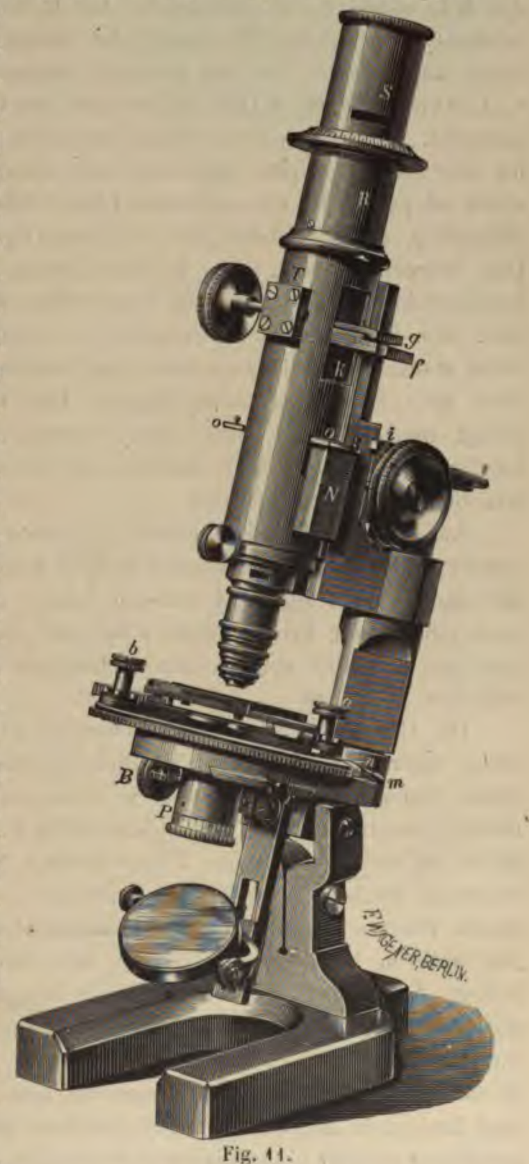


Fig. 11.

Ueber dem Analysator kann noch eine zweite Vorrichtung je nach Bedarf in den Tubus eingeschoben oder wieder daraus entfernt werden, nämlich die Platte *f*,

welche eine sog. Bertrand'sche Linse enthält und im ausgezogenen Zustand durch die Platte *g* gegen Staub geschützt wird. Diese Linse ermöglicht sehr leicht den Uebergang von der Beobachtung im parallelen Licht zu der im convergenten, man kann somit in höchst einfacher Weise das Mikroskop in ein Instrument zur Bestimmung des optischen Axenwinkels verwandeln. Die Idee, eine solche Hülfsvorrichtung am Mikroskope anzubringen, ist erst neueren Datums und wurde namentlich von v. Lasaulx (1878), Klein (1878) und Bertrand (1878) zur Ausführung gebracht. Von den verschiedenen Methoden hat sich die Bertrand'sche als die zweckmäßigste erwiesen und wurde deshalb von Mechanikern meist adoptirt. Die eingeschaltete Linse bildet mit dem Okular ein neues Mikroskop, durch welches das von dem Objektiv entworfene sehr kleine Bild betrachtet wird. Durch Einschaltung einiger Substanzen von bekanntem Axenwinkel kann die Vorrichtung leicht empirisch calibrirt werden. Um recht großes Gesichtsfeld zu erhalten, ist es zweckmäßig, ein recht starkes Objektiv zu wählen und außerdem ein starkes Linsensystem über dem Polarisator anzubringen. Um Totalreflexion zu vermeiden, bringt man zwischen diese Linsensysteme und die Linsen eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Luftschichten verdrängt, ähnlich wie bei Immersionssystemen.

Auf dem Objekttisch befindet sich eine am Rande mit Theilung versehene Drehscheibe, welche gegen zwei Nonien streicht und durch einen Bremshebel *m* festgestellt werden kann. Auf diese Drehscheibe kann noch ein kleiner Kreuzsupport aufgesetzt werden, um dem Präparate in zwei zu einander senkrechten Richtungen messbare Verschiebungen zu ertheilen.

Die Centrirung der Drehscheibe wird bewirkt durch zwei an dem Ringe über dem Objektiv befindliche Schrauben, durch welche die optische Axe des Tubus so justirt werden kann, dass sie genau durch das Drehungscentrum des Tisches hindurchgeht. Zu diesem Zwecke ist die Hülse, in welcher sich der Tubus bewegt, nicht unmittelbar am Stative befestigt, sondern hängt in einer zweiten, erheblich weiteren Hülse, auf deren oberem Rande sie mittelst eines vorspringenden Randes aufliegt. Am unteren Rande wird sie von den erwähnten zwei Schrauben gehalten, kann also vermittelst dieser innerhalb gewisser Grenzen gegen die normale Stellung etwas geneigt werden. Die Verschiebung des Tubus in der Hülse ist dadurch erleichtert, dass derselbe die Hülse nur in sechs Punkten, den mit Pergament bedeckten Enden von drei unten und drei oben angebrachten Schräubchen berührt. Die feine Einstellung geschieht mittelst einer Mikrometerschraube, deren Kopf mit Kreistheilung versehen ist, um zugleich die vertikale Verschiebung messen zu können.

Die Bestimmung der Schwingungsrichtungen eines Präparats erfor-

dert bekanntlich, dasselbe zwischen gekreuzten Nicols so lange zu drehen, bis es vollkommen dunkel erscheint, in welchem Momente die Schwingungsrichtungen mit denen der Nicols coincidiren. Meist lässt sich dieser Moment genügend genau ohne weitere Hülfsmittel constatiren. Für sehr genaue Messungen fügt man indess noch zwischen Okular und Analysator eine Brežina'sche Stauroskopplatte (aus zwei nahezu senkrecht zur Axe geschliffenen Doppelspathplatten zusammengesetzt) ein oder ein Gyps- oder Glimmerblättchen mit dem Roth erster Ordnung oder die von C. Klein (1874) empfohlene Quarzplatte von 3,75 mm Dicke, welcher man in Folge der Circularpolarisation durch Drehung des einen Nicols die empfindliche violette Farbe geben kann. In dem Momente, wenn die Farbenerscheinungen, welche eine dieser Platten durch Interferenz hervorruft, ungestört erscheinen, findet die gewünschte Coincidenz der Schwingungsrichtungen mit den Nicolhauptschnitten statt.

Calderon (1878) benutzte eine aus zwei in Zwillingstellung zusammengesetzten Doppelspathen bestehende Platte, die in der Weise erhalten wird, dass man ein Rhomboeder nach der kurzen Diagonale durchsägt, von beiden Hälften ein keilförmiges Stück abschleift, die Stücke wieder zusammenkittet und schließlich die entstandenen ein- resp. ausspringenden Winkel der Platte durch Ebenschleifen beseitigt.

Die empfindlichste und bequemste Stauroskopplatte für mikroskopische Beobachtungen hat endlich E. Bertrand (1877) angegeben. Dieselbe besteht aus vier Sektoren, welche abwechselnd aus rechts- und linksdrehendem Quarz senkrecht zur Axe geschliffen sind und eine Dicke von etwa 2,5 mm besitzen, so dass bei gekreuzten Nicols fast farbloses, nur ganz schwach bläulich gefärbtes Licht hindurchgeht.

Stehen die Schwingungsrichtungen eines unter dem Mikroskop betrachteten Präparates auch nur außerordentlich wenig gegen die Grenzlinien der vier Sektoren geneigt, so wird sofort die gleichmäßige Färbung gestört und die in den vier Sektoren liegenden Theile des Bildes erscheinen abwechselnd verschieden gefärbt, wie es die Fig. 12 andeutet. Um die Grenzlinien der Sektoren mit den Nicolhauptschnitten in Coincidenz zu bringen, legt man irgend ein nadelförmiges Kryställchen eines einaxigen oder rhombischen Präparates unter und dreht so lange, bis die Längsrichtung des Krystalls genau parallel einer der Trennungslinien der Sektoren verläuft.



Fig. 12.

Um den relativen Werth der beiden Elasticitätsaxen eines doppeltbrechenden Präparats zu bestimmen, bringt man dasselbe zwischen gekreuzten Nicols in solche Lage, dass seine Schwingungsrichtungen 45° mit denen der Nicols bilden und bringt in gleicher Stellung ein Glim-

mer- oder Gypsblättchen oder auch eine Quarzplatte mit der Uebergangsfarbe oder einen Quarzkeil oder Babinet'schen Compensator darüber. Der Gangunterschied der Strahlen in letzterer Vorrichtung addirt sich dann algebraisch zu dem im Präparate. Da man nun weiß, welches die Axe kleinster Elasticität in dem Gyps- resp. Glimmerblättchen ist, so kann man aus der Aenderung der Interferenzfarbe auch erkennen, welches die kleinere Axe im Präparate ist. Aus diesem Grunde wird den Mikroskopen mit Polarisationsvorrichtung auch eine Collektion von Gyps- und Glimmerblättchen beigegeben, welche in dem abgebildeten Fuess'schen Mikroskop in den Schlitz in dem Tubus dicht über dem Objektiv eingeschoben werden können.

Den Quarzkeil kann man auch zur Bestimmung der Ordnung der Interferenzfarbe benutzen, indem man ihn mit dem dünneren Ende voran so einschiebt, dass seine Axe kleinster Elasticität mit der Axe größter Elasticität im Blättchen zusammenfällt, so lange, bis die Farbe in grau oder schwarz übergeht, d. h. die Beschleunigung des einen Strahls im Präparat genau aufgehoben wird durch die Verzögerung im Quarzkeil. Hat man während dieser Verschiebung gezählt, wie oft die Anfangsfarbe des Präparats wiedergekehrt ist, so giebt diese Zahl vermehrt um 1 die gesuchte Ordnungszahl.

Zu gleichem Zwecke kann man sich auch des bekannten Babinetschen Compensators und des im Folgenden beschriebenen »Spektralokulars« bedienen.

d) Spektralvorrichtungen.

Das erste derartige Instrument wurde theilweise nach Ideen von Sorby von John Browning (1870) hergestellt. Durch andere Optiker wurde es später etwas vervollkommnet und die bequemste Form desselben scheint die von Abbe ersonnene zu sein, welche von der Zeissschen Werkstätte geliefert wird. Es besteht aus zwei Theilen, nämlich einem gewöhnlichen Okular Fig. 13, welches in der Mitte erheblich erweitert ist, um ein spaltförmiges Diaphragma aufzunehmen, und aus einer das Prismensystem nebst Messvorrichtung enthaltenden Hülse *J*, welche um den Zapfen *K* drehbar ist und durch die Sperrklinke *L* an dem Okular festgehalten werden kann. Das spaltförmige Diaphragma ist in Fig. 14 besonders abgebildet. Es besteht aus einer mit kreisförmiger Oeffnung versehenen geschwärzten Platte, auf welcher die passend geführten Backen *B* und *C* durch die Schraube *F* so verstellbar sind, dass sie einen mehr oder minder breiten Spalt zwischen sich lassen. Durch die Schraube *H* kann die Länge dieses Spaltes regulirt werden. Der Hebel an der rechten Seite der Figur dient dazu, ein Vergleichsprisma

vor den Spalt zu schieben, welches sein Licht durch die in Figur 20 punktirt angedeutete Oeffnung erhält.

Das Prismensystem ist ein Amici'sches für gerade Durchsicht, bestehend aus zwei Crownglasprismen, welche ein mittleres Flintglasprisma von 90° einschließen. Die obere Endfläche desselben reflektirt die aus

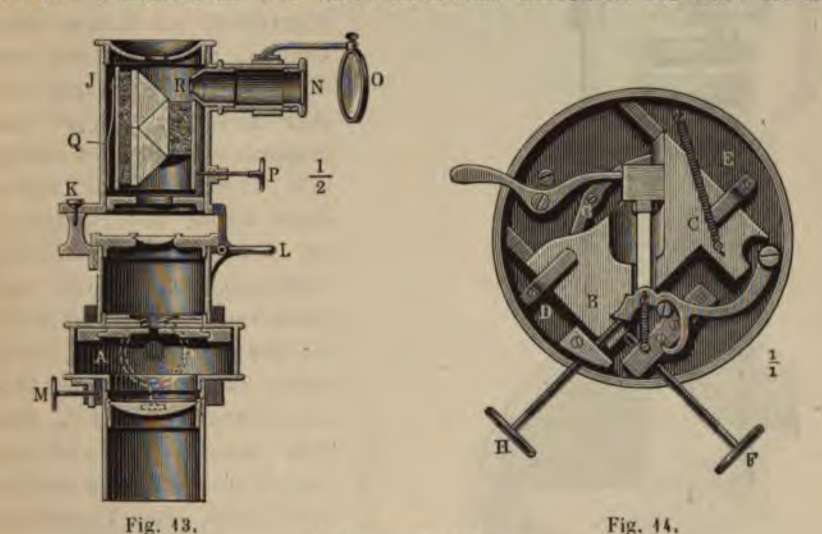


Fig. 13. Fig. 14.
Abbe's Spektralokular.

der Ansatzröhre *R N* kommenden Lichtstrahlen, so dass man auf dem Spektrum ein Bild der Skala *N* sieht, welche direkt die Wellenlängen der einzelnen Farben des Spektrums angiebt. Die Schraube *P* dient dazu, die Stellung der Skala gegen das Spektrum zu justiren. Um ein scharfes Bild der Skala zu erhalten, ist in dem Skalenrohr eine verschiebbare Linse enthalten und ebenso ist die obere Linse des Okulars gegen das Diaphragma verschiebbar, um auf scharfe Spaltbilder, d. h. ein scharfes Spektrum einstellen zu können.

Bei der Beobachtung schraubt man den Spalt zunächst so weit auf, dass das Okular als gewöhnliches Okular dient, bringt die zu untersuchende Stelle des Präparats, z. B. eines zwischen gekreuzten Nicols Interferenzfarben zeigenden Krystallplättchens in die Mitte, schraubt den Spalt bis zu geeigneter Enge zu und schiebt nun das Prismensystem über. Um die Beobachtungen leicht aufzeichnen zu können, werden von Zeiss lithographirte Blätter geliefert, welche die Skala je zehnmal auf die Länge von 10 cm vergrößert aufgetragen enthalten.

Für manche Zwecke, insbesondere für die eben erwähnte Untersuchung der Interferenzerscheinungen bei doppeltbrechenden Präparaten, erscheint es zuweilen vortheilhafter, die Präparate mit farbigem mono-

chromatischen Lichte zu beleuchten, anstatt, wie es bei Anwendung des Spektralokulars geschieht, das durchgegangene Licht zu zerlegen. Untersuchungen dieser Art sind zuerst von Th. W. Engelmann (1882) ausgeführt worden und Hartnack construirte einen kleinen, mit 2 Prismen versehenen Spektralapparat, welcher zwischen Spiegel und Präparat eingeschaltet ermöglicht, letzteres mit irgend einer Farbe des Spektrums zu beleuchten. Wesentlich vollkommener ist der nach Ideen von Dippel und Abbe in der Zeiss'schen Werkstätte construirte Spektropolarisator (Fig. 15). Derselbe unterscheidet sich vom vorigen dadurch, dass vor dem Spalt noch eine Vorrichtung zur Aufnahme eines Polarisators, eventuell auch eines Gyps- oder Glimmerblättchens angebracht ist und gegenüber der obersten Prismenfläche, ähnlich wie beim Spektralokular, ein Skalenrohr. Die Linsen sind derart gewählt, dass in der Ebene des Objektes ein Spektrum und zugleich auch ein Bild der Skala entworfen wird, so dass man also das Objekt selbst sehen kann, sowie die Veränderungen, welche es im Spektrum hervorruft und auch gar die Wellenlängen derjenigen Lichtarten, die absorbirt oder geschwächt werden. Eigene Erfahrungen über diese sinnreiche Vorrichtung stehen mir nicht zu Gebote, indess lässt sich schon ohne weiteres erwarten, dass sie in den meisten Fällen dem einfachen Spektralokular vorzuziehen sein wird.

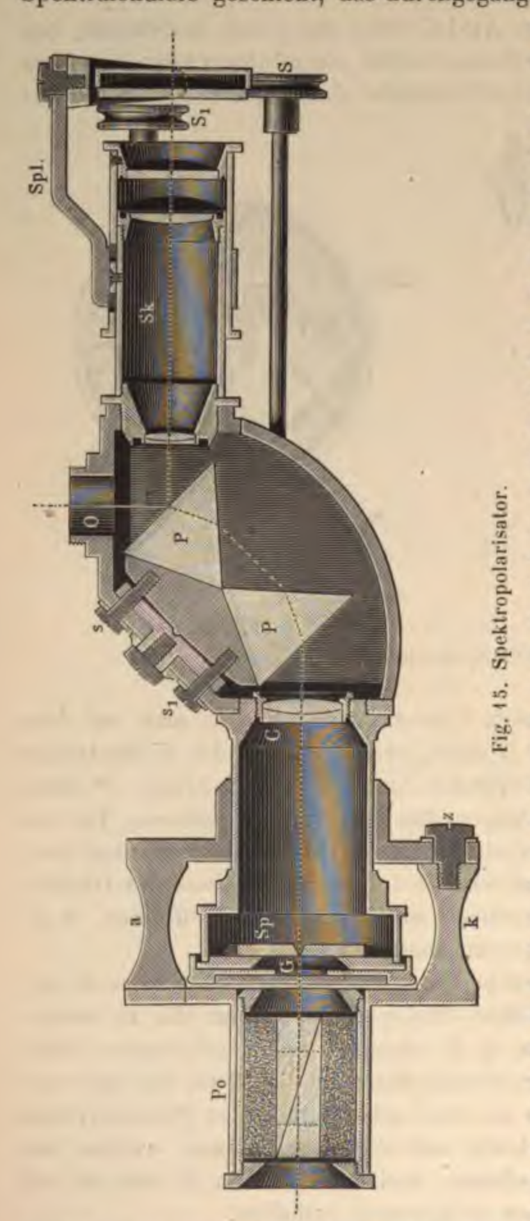


Fig. 15. Spektropolarisator.

e) Vorrichtungen zum Zeichnen und Photographiren.

Bereits zu Anfang des vorigen Paragraphen wurde der einfachen, von Hooke ersonnenen Methode zum Abzeichnen mikroskopischer Objekte gedacht. Später hat man zu diesem Zwecke eine Menge Hülfsvorrichtungen erdacht. Alle diese verschiedenen Construktionen, zu welchen man mit der Zeit gelangte, zu beschreiben erscheint unnöthig, zumal da neuerdings die weit rascher und sicherer zum Ziele führende Photographie die Methode der einfachen Zeichnung ziemlich verdrängt hat. Es sei nur erwähnt, dass Weickert (1812) die kurz zuvor von Wollaston erfundene Camera lucida zuerst zu mikroskopischen Arbeiten empfahl, dass dann später andere im Princip ähnliche Apparate an deren Stelle traten — schon ein gewöhnliches schief über dem Okular befestigtes Deckgläschen leistet gute Dienste — und dass die neueste und wahrscheinlich vollkommenste Einrichtung der Art die von Zeiss angefertigte Camera lucida von Abbe ist. Wie die Fig. 16 zeigt, besteht

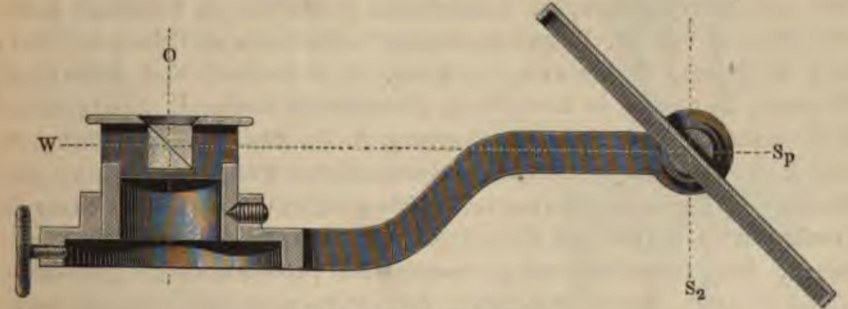


Fig. 16. Zeichenapparat.

sie im wesentlichen aus einem aus zwei rechtwinkligen Glasprismen zusammengesetzten Würfel, welchem seitlich ein ebener schiefgestellter Spiegel gegenübersteht. Die Hypotenusenfläche des einen Prismas ist versilbert, die Silberschicht aber in der Mitte auf einer kleinen Stelle entfernt, so dass hiedurch die Strahlen von dem unter dem Mikroskope befindlichen Präparate heraufdringen können, während gleichzeitig die Silberschicht die von dem Spiegel reflektirten Strahlen, welche von dem zeichnenden Bleistift kommen, ins Auge befördert. Legt man also neben den Fuß des Mikroskops unter den Spiegel weißes Papier, so sieht man auf diesem die Umrisse des Präparats und kann dieselben leicht nachzeichnen, namentlich wenn man durch Einschieben von Rauchglasplättchen zwischen Spiegel und Würfel die Intensität des von Papier kommenden Lichtes auf geeigneten Grad herabgemindert hat. Es muss noch hinzugefügt werden, dass der Apparat so construirt ist, dass er haupt-

sächlich zu dem Zeiss'schen Okular No. 2 passt, also nicht ohne weiteres für andere Okulare verwendet werden kann.

Vorrichtungen zum Photographiren mikroskopischer Objekte sind schon ebenso lange bekannt wie die Photographie überhaupt. Schon im Jahre 1840 kurz nach Entdeckung der Daguerrotypie legte Al. Donné in Paris der Akademie der Wissenschaften photographische Abbildungen verschiedener mikroskopischer Präparate vor und vier Jahre später war er bereits im Stande, in Gemeinschaft mit Léon Foucault einen Atlas der mikroskopischen Anatomie herauszugeben, dessen Tafeln mittelst geätzter Daguerrotypplatten gedruckt worden waren. Seit dieser Zeit haben sich eine große Zahl Forscher und Liebhaber mit der Ausübung und Verbesserung dieser Art von Fixirung der mikroskopisch gesehenen Bilder beschäftigt, so dass, namentlich auch in Folge der neuesten Fortschritte der Photographie überhaupt, dieselbe für den Mikroskopiker ganz unentbehrlich geworden ist. Es waren, abgesehen von den schon Genannten, insbesondere Berres in Wien, Dancer, R. Hodgson in London, und Highley, Nachet und Bertsch in Paris. In Deutschland beschäftigten sich mit Mikrophotographie namentlich: F. Meyer in Frankfurt a. M., Fierländer, H. W. Vogel in Berlin, v. Gerlach in Erlangen, Helwig in Mainz, Kollmann in Basel, v. Hessling und Albert in München, Benecke in Königsberg, Fritsch in Berlin, C. Janisch auf Wilhelmshütte, J. Grimm in Offenburg, S. Th. Stein in Frankfurt a. M. und Robert Koch in Berlin; in Oesterreich: Pohl, Weselsky und Plössl; in England: Shabolt, Maddox, Huxley und Wenham; in Frankreich: Girard und Fayet; in Amerika: Woodward in Washington. Die älteren Mikroskope waren für photographische Aufnahmen wenig geeignet, da die Bildebenen der leuchtenden und chemisch wirksamen Strahlen nicht genau zusammenfallen und die sphärischen Abweichungen der Linsen außerdem für letztere nicht corrigirt sind. Erst durch die neueren von Abbe und Schott dargestellten Glassorten, welche bei Zeiss in Jena verwerthet werden, wurde eine Beseitigung dieser, namentlich bei starken Vergrößerungen äußerst störenden Mängel möglich und so ist zu hoffen, dass auch die Mikrophotographie aus der Entdeckung der neuen Gläser erheblichen Nutzen ziehen werde.

Abbe (1886) bemerkt über die Construktion der zur Photographie bestimmten Instrumente: »Das an sich einfachste und scheinbar sicherste Verfahren, das Bild ohne weiteres auf die photographische Platte zu projiciren, führt bei Objektiven von einigermaßen beträchtlicher Apertur stets eine Verschlechterung des Bildes durch sphärische Aberrationen herbei, sobald der Abstand der Platte erheblich größer genommen wird als die normale Tubuslänge, für welche das Objektiv corrigirt ist. . . .

»Die Projektion der Bilder mit Hülfe eines Okulars hebt allerdings

diese Fehlerquelle auf; die gewöhnlichen Okulare, zumal die unachromatischen, führen aber ihrerseits wieder erhebliche Fehler ein, weil sie namentlich die Focusdifferenz der chemisch wirksamen Strahlen bedeutend steigern. . . . .

»Die vom Verf. (Abbe) in Ausführung gebrachte Methode, welche diese verschiedenen Nachtheile beseitigt, zielt darauf ab: das Objektivbild ganz unter den gleichen Bedingungen und auch ganz an derselben Stelle des Tubus wie bei der Okularbeobachtung entwerfen zu lassen und dieses Objektivbild sodann mittelst eines sphärisch und chromatisch genau corrigirten Linsensystems, welches gegen jenes Objektivbild im Tubus beliebig eingestellt werden kann, auf die Platte (oder einen Schirm) zu projiciren.



Fig. 17.

»Dieses Verfahren schafft volle Sicherheit dafür, dass der für das Auge — eventuell mittelst der Correktionsfassung — hergestellte und erprobte Correktionszustand des Objektivs auch bei der Projektion des Bildes ganz ungeändert fortbesteht und dass durch die nachfolgende zweite Abbildung keine neuen Defekte eingeführt werden können, weil das Projektionssystem sowie das Objektiv selbst corrigirt, im Besondern auch frei von secundärer Farbenabweichung und der aus ihr entspringenden Focusdifferenz ist.

»Ueberdies ist noch darauf Bedacht genommen, durch das Projektionssystem die chromatische Differenz der Vergrößerung, die in dem Objektivbild besteht . . . in dem schließlichen Bild aufzuheben. . . .

»Solche Systeme zur Projektion sind, weil sie in der äußeren Form Okularen ähnlich sehen und auch ganz so wie diese mit dem Mikroskop verbunden werden, unter der Bezeichnung Projektions-Okulare eingeführt worden.«

Fig. 17 zeigt, um ein Beispiel eines mikrophotographischen Apparates zu geben, eine von Moitessier angewandte Construction, welche wohl keiner näheren Erläuterung bedarf. Ich verzichte darauf, die verschiedenen anderen Construktionen, welche man ersonnen hat, namhaft zu machen und näher zu beschreiben, da diese Construktionen meist vertikale Stellung des Präparates voraussetzen, eine Bedingung, welche bei

den hier in Betracht kommenden Fällen in der Regel nicht erfüllt ist. Eine Vorrichtung, welche für die meisten Bedürfnisse des Physikers ausreichend sein dürfte, wird unten bei der Besprechung eines Mikroskops mit Erwärmungsvorrichtung näher beschrieben.

f) Vorrichtungen für Projektion.

Um mikroskopische Objekte Andern zu demonstriren, eignet sich das gewöhnliche Mikroskop nur sehr unvollkommen. Man kann zwar dadurch, dass man das Objekt etwa in die Nähe eines bestimmten Mikrometertheilstriches oder des Fadenkreuzes einstellt oder einen in der Ebene des Diaphragmas von Außen verschiebbaren Zeiger bei sogenannten Spitzenokularen daraufhin richtet, sich über Einzelheiten verständigen, doch nur dann, wenn das Präparat ein einigermaßen dauerndes ist und sich nicht, wie das bei physikalisch-chemischen Objekten häufig der Fall ist, im Laufe weniger Sekunden ändert. Wohl hat man Mikroskope mit zwei, drei oder gar vier Tuben construirt, so dass eben so viele Beobachter zugleich dasselbe Präparat wahrnehmen können, doch ist dies ein nur mangelhaftes Auskunftsmittel, das meines Wissens keine weite Verbreitung gefunden hat. Nach eigener Erfahrung kann ich nicht darüber urtheilen. Dagegen haben Versuche nach anderer Richtung, nämlich das Bild unter Anwendung einer intensiven Lichtquelle auf einen weißen Schirm zu projiciren, sehr befriedigende Resultate ergeben und ich beschränke mich deshalb auf die Beschreibung solcher Vorrichtungen. Sie haben noch den wesentlichen Vortheil, dass eine größere Anzahl von Beobachtern gleichzeitig dasselbe Bild wahrnehmen kann.

Ein solches Projektionsmikroskop ist nichts anderes als eine Laterna magica mit stark vergrößernden Linsen und guter Beleuchtungseinrichtung. Die Erfindung derselben wird Ath. Kircher 1646 zugeschrieben; derselbe gebrauchte sie auch bereits als Mikroskop, indem er nicht nur Zeichnungen, sondern auch kleine lebende Thiere, wie Fliegen und andere Insekten auf einem Schirm stark vergrößert darstellte. Später nannte man das Instrument Camera obscura-Mikroskop und noch später Sonnenmikroskop, da man aus Mangel einer andern intensiven Lichtquelle das Sonnenlicht benutzte, welches mittelst Heliostaten aufgesammelt und in horizontale Richtung gebracht wurde. In unseren Breiten ist ungetrübter Sonnenschein selten und gewöhnlich dann, wenn man ihn nöthig hat, nicht vorhanden, das Sonnenmikroskop wird deshalb auch mehr als Curiosum, denn als wirkliches Demonstrationsobjekt benutzt, und die Beschreibung mag übergangen werden. Es kommen also nur in Betracht das sog. Hydroxygengasmikroskop, das photoelektrische Mikroskop und das Skioptikon, dessen

Lichtquelle eine intensiv leuchtende Petroleumlampe ist. Freilich sind auch diese nicht in gleicher Weise brauchbar, denn Kalklicht und Petroleumlampe können nur bei Anwendung kleiner Schirme, also bei Demonstrationen in kleinem Zuhörerkreise in Betracht kommen; bei größeren, wie sie bei akademischen Vorträgen nöthig sind. ist die elektrische Lampe, und zwar eine sehr intensiv leuchtende, die einzige brauchbare Lichtquelle.

Das erste Hydroxygengasmikroskop wurde von J. T. Cooper (1832) gebaut und im folgenden Jahre öffentlich demonstrirt. Es erregte außerordentliches Aufsehen, zumal da seine Leistungsfähigkeit bedeutend übertrieben dem Publikum angepriesen wurde, wie dies zuweilen auch heute noch geschieht. Man gab nicht die Linearvergrößerung, sondern die Flächenvergrößerung an, welche natürlich das Quadrat der ersteren ist, und zeigte an Stelle von Infusorien, die angeblich gezeigt werden sollten, Larven von Mücken und anderer Insekten. Uebrigens lernte man bei den häufigen Anwendungen das ursprünglich gefährliche Verfahren der Kalklichterzeugung mehr kennen, ersann zweckmäßigere Apparate dazu und heute ist die Operation eine sehr einfache und die Vorrichtungen dazu, insbesondere Linnemann's Zirkonlampe, sind leicht zu handhaben und bei einiger Vorsicht ganz ungefährlich.

Bei dem elektrischen Projektionsmikroskop wird gewöhnlich die elektrische Laterne mit Foucault'schem Regulator, wie sie seit langer Zeit von Duboscq (seit 1850) gebaut wird, verwendet. Zweckmäßiger wäre wohl die von Stricker angegebene Laterne mit einem Handregulator von Sautter-Lemonnier, welche von Plössl in Wien construirt wird. Auf eine nähere Beschreibung dieser Apparate verzichte ich, da für die meisten hier in Betracht kommenden Versuche nur ein Mikroskop mit horizontalem Objekttisch brauchbar ist und ein solches weiter unten bei den Mikroskopen mit Erwärmungsvorrichtungen näher beschrieben wird*).

g) Vorrichtungen zum Halten und Zubereiten der Objekte.

Während man sich bei den ältesten Mikroskopen damit begnügte, die Objekte in kleine Zängelchen zu klemmen, an Nadeln aufzuspießen oder zwischen zwei Glasplatten zu pressen, gelangte man allmählich auch hierin zu Verbesserungen, deren wichtigste darin besteht, das Präparat nicht in Luft, sondern in einer mehr oder minder stark lichtbrechenden Flüssigkeit, wie Wasser oder Canadabalsam, zu untersuchen. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf eine Glasplatte, den Objektträger, gebracht, das Objekt darin möglichst fein zertheilt oder als durchsichtiger Dünnschnitt oder Dünnschliff eingelegt und hierauf mit einem dünnen Glas-

*) Eine eingehende Beschreibung der Projektionsapparate findet man in Frick, physikalische Technik. 6. Aufl.

plättchen, dem **Deckglas**, bedeckt. Die Flüssigkeit macht dadurch, dass sie die Totalreflexion an vielen Punkten aufhebt und auch die gewöhnliche Reflexion an der Oberfläche desselben reducirt oder beseitigt, das Präparat wesentlich durchsichtiger, so dass es möglich ist seine innere Struktur deutlich zu sehen, während Beobachtung in Luft fast nur die Beschaffenheit der Oberfläche erkennen läßt, somit nur dann noch angewandt wird, wenn gerade letzteres als das wichtigere Moment erscheint.

Zum Zertheilen der Präparate vor der Beobachtung dienen in der Regel in Hefte gefaßte Nadeln, sogenannte **Präparirnadeln**. Zuweilen wird das Präparat zunächst zertheilt, worauf dann die brauchbaren Partikelchen mittelst eines benetzten Haares (Schweinsborste) aufgenommen und auf einen neuen Objektträger übertragen werden. **H. L. Smith** (1866) hat hierzu sogar eine besondere, für spezielle Zwecke recht zweckmäßige mechanische Vorrichtung, den »**mechanischen Finger**«, erdacht, bei welcher die Bewegung des Haares durch einen Mechanismus bewirkt wird.

Um dünne Schnitte eines weichen Präparates herzustellen, bedient man sich eines Rasirmessers. Sollen die Schnitte sehr genau ausfallen, z. B. ein Körper in eine Reihe gleichdicker Lamellen zerlegt werden, so bedient man sich eines Mikrotoms. Die Fig. 18 zeigt als Beispiel ein

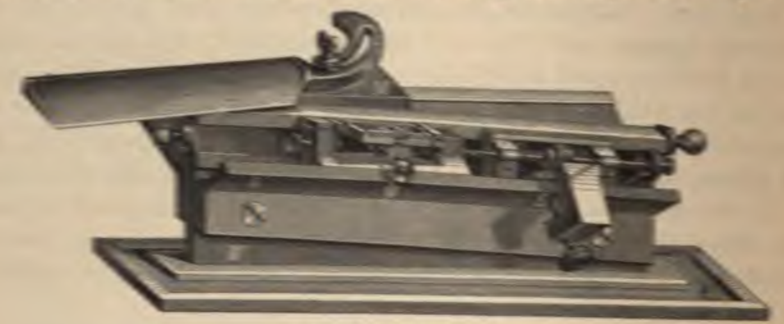


Fig. 18. Mikrotom.

großes Mikrotom nach **Thoma** aus der Werkstätte von **Jung** in Heidelberg. Auf sehr exakt gehobelten metallenen Schienen bewegen sich drei Schlitten. Der Schlitten *M* trägt eine Rasirmesserklinge, der Schlitten *O* das zu zerschneidende Objekt und der Schlitten *S* das Lager einer Mikrometerschraube, durch welche *O* auf der ansteigenden Bahn in die Höhe geschoben werden kann, so dass das Messer bei jedem Schnitt tiefer angreift.

Präparate, welche nicht gut ohne weiteres in den Objektträger des Mikrotoms eingespannt werden können, werden in eine weiche Masse, wie Gummi arabicum, Wachs mit Oel, Paraffin, Transparentseife und dergl. eingebettet.

Zur Herstellung von Dünnschliffen harter Substanzen dient die in Fig. 19 dargestellte Schneidmaschine (zu beziehen von **R. Fuess**, Berlin,

S.W., alte Jakobstraße 108). Der wesentlichste Theil derselben ist eine Weißblechscheibe b von $^1/_2$ mm Dicke, welche genau centrisch auf der in dem Gestell a gelagerten Spindel angebracht ist und durch eine Kurbel mit Zahnradübersetzung in rasche Drehung gebracht werden kann. Die zu zerschneidende Substanz wird auf dem Objektträger d angekittet. Durch ein an dem Stiele rechts angebrachtes Gewicht wird die Substanz automatisch mit stets gleichmäßiger Kraft an die Schneidscheibe angedrückt. Ist ein Schnitt beendet, so wird die Achse c des Objektträgers d um die gewünschte Dicke der Platte weiter nach rechts oder links geschoben, so dass die Schneidscheibe nun einen zweiten Schnitt parallel zum ersten dicht daneben führt. Bei nicht allzuharten Substanzen genügt es, um der Scheibe Schärfe zu verleihen, während der Umdrehung von Zeit zu Zeit etwas nassen Schmirgel auf ihren Rand aufzutragen. Bei

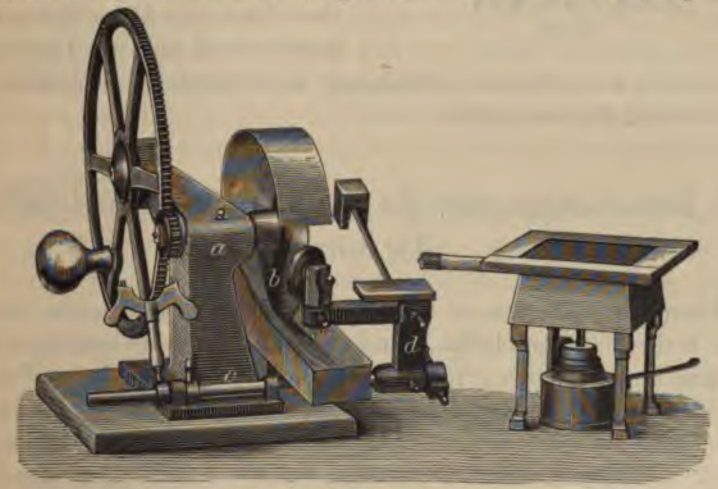


Fig. 19. Schneidmaschine.

sehr harten Stoffen tritt an die Stelle des Schmirgels Diamantstaub, den man mit Petroleum zu Brei angerieben auf eine Achatplatte aufträgt und nachdem der Rand der Scheibe durch Einschlagen mit einem stumpfen Messer mit kleinen Kerben versehen ist, durch Andrücken der bestrichenen Achatplatte an den Rand der Scheibe in diesen eindrückt.

Sehr weiche Substanzen können mittelst einer Laubsäge oder eines dünnen mit Schmirgelbrei bestrichenen Drahtes zersägt werden.

Ist nun so zunächst eine roh zugerichtete dünne Scheibe hergestellt, so wird dieselbe auf die untere Endfläche eines kurzen Metallcylinders p (Fig. 20, S. 32) aufgekittet, der in einer Hülse t verschiebbar ist und mittelst der Stellschrauben a_1, a_2, a_3 in bestimmten Abstand von der gußeisernen Schleifplatte q gehalten wird. Um die Stellschrauben gleichmäßig stellen zu können, schiebt man den Stahlkeil r unter. Ist das

Präparat (mittelst Schmirgelbrei) auf der Schleifplatte durch kreisendes Umherschieben soweit abgeschliffen, dass die Stellschrauben aufstehen, so kittet man das Präparat nun mit der geschliffenen Seite an p und schleift ebenso die zweite Seite. Schließlich, wenn der Schliff hinreichend dünn geworden, wird er mit dickem Canadabalsam auf eine als Objektträger dienende Glasplatte aufgekittet. Da diese hierzu bis zum Schmelzen des Canadabalsams erhitzt werden muss, legt man sie zweckmäßig auf das in Fig. 19 dargestellte kleine Herdchen auf, welches durch eine kleine Spirituslampe geheizt wird und mit Thermometer versehen ist, um allzustarke Erhitzung zu vermeiden. Schließlich wird noch ein Deckglas aufgekittet.

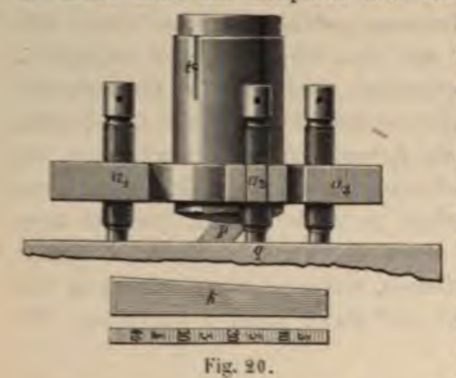


Fig. 20.

2. Bemerkungen über die physikalischen Eigenschaften der Körper.

Wenn wir nach den am Schlusse des vorigen Paragraphen beschriebenen Methoden Dünnschnitte oder Dünnschliffe verschiedenartiger Körper herstellen und dieselben (eventuell nach vorhergehender Behandlung mit geeigneten Reagentien, Farbstofflösungen, Aetzmitteln etc.) mikroskopisch untersuchen, so zeigt sich, dass dieselben zum weitaus größten Theile deutlich inhomogen sind. Es genüge auf die Abbildungen der mikroskopischen Ansichten der Dünnschnitte von Holz, Knochen etc. und der Dünnschliffe von Gesteinen, Schlacken u. s. w. hinzuweisen, welche in jedem Lehrbuch der Naturgeschichte in mehr oder minder großer Auswahl zu finden sind.

Sehen wir nun ab von solchen sichtbar inhomogenen Substanzen, so bleiben immer noch viele übrig, von denen es selbst bei sorgfältiger mikroskopischer Untersuchung unentschieden bleiben kann, ob ihre Struktur so außerordentlich fein ist, dass wir sie mit den zu Gebote stehenden Vergrößerungen des Mikroskops nicht mehr wahrnehmen können oder ob sie thatsächlich homogen sind.

Beispiele derartiger Körper sind Gläser, Harze und Gallerten einerseits, Krystalle andererseits.

Was die ersteren anbelangt, so vermuthete z. B. Leydolt, dass in manchen Gläsern Krystalle eingeschlossen seien, die nur deshalb nicht

sichtbar sind, weil sie denselben Brechungsexponenten wie die umgebende Glasmasse besitzen. Kieselsäuregallert ist sehr wahrscheinlich ein schwammiger Kieselsäureniederschlag, dessen Poren mit Wasser ausgefüllt sind. Leimgallert und durchsichtiger Kautschuk sind wohl ebenfalls ähnlich constituirt, aber von dieser eigenthümlichen inneren Struktur erkennen wir selbst mittelst des besten Mikroskops gar nichts.

Bei amorphen Körpern finden sich also alle Uebergänge von sichtbar inhomogenen bis zu scheinbar oder wirklich homogenen Stoffen — ganz anders bei Krystallen d. h. bei denjenigen Substanzen, die dadurch charakterisirt sind, dass ihre Eigenschaften, welche überhaupt von der Richtung abhängig sind, sich mit der Richtung ändern, sei es ganz ohne oder mit mehr oder minder vollkommener Symmetrie. Wohl finden wir auch inhomogene oder scheinbar homogene Körper, die ebenfalls wie man sich kurz ausdrückt anisotrop sind, z. B. Hölzer, faserige Mineralien, sehnige Metalle und dergl., niemals aber findet sich ein stetiger Uebergang zwischen solchen inhomogenen anisotropen Körpern und homogenen Krystallen, und es gibt nur sehr wenige Fälle, wo man darüber zweifelhaft sein kann, ob ein Krystall vorliegt oder nur ein zusammengesetzter Körper mit anisotroper Struktur.

Aus diesem Grunde erscheint es vollberechtigt, wenn wir Krystalle (soweit sie nicht Einschlüsse enthalten) als wirklich physikalisch homogene Körper bezeichnen, wenn auch dahingestellt bleiben mag, ob nicht vielleicht eine Vergrößerung, die weit über die Leistungsfähigkeit unserer Mikroskope hinausgeht, doch noch eine innere Struktur nachzuweisen vermöchte. Wäre auch letzteres der Fall, so wäre diese äußerst feine Struktur dennoch etwas ganz anderes als die sichtbare Struktur inhomogener Körper, denn anders wäre durchaus kein Grund ersichtlich, durch welchen der Mangel eines Ueberganges zwischen sichtbarer und unsichtbarer Inhomogenität bei den Krystallen bedingt sein könnte. Hinzuzufügen ist allerdings, dass es denkbar ist, dass Krystalleinschlüsse so ungemein fein sein könnten, dass das Mikroskop nicht mehr im Stande wäre sie aufzulösen; allein auch wenn dies der Fall wäre, könnte man keinen Augenblick darüber zweifelhaft sein, dass das anisotrope Verhalten eines Krystalles nicht durch die Einschlüsse bedingt sein kann, und dass man vergeblich versuchen würde, durch Einführung derartiger Einschlüsse aus einem isotropen Körper Uebergangsformen von homogenen Krystallen zu sichtbar inhomogenen Körpern herzustellen, deren Anisotropie nicht durch anisotrope Beschaffenheit ihrer Bestandtheile, sondern einzig durch ihre Struktur bedingt ist.

Muss also einerseits zugegeben werden, dass die Anisotropie der Krystalle durch die Art ihres Aufbaues aus kleinsten Theilchen bedingt sein kann, so müssen andererseits diese Theilchen (Moleküle) so ungemein

klein angenommen werden, dass wir sie nicht mehr als Körper betrachten können, deren Eigenschaften derjenigen sichtbarer Körper vergleichbar wären. Nimmt man eine solche Molekularconstitution für alle Körper an, so folgt daraus, dass amorphe Körper niemals im strengen Sinne homogen sein können, denn ein Molekülsystem, dessen Moleküle alle gleiche relative Stellung zu den übrigen haben, wie es dann Homogenität voraussetzen würde, ist nothwendig ein anisotropes.

a) Polarisation des Lichtes.

Die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften krystallinischer Körper von der Richtung kann am bequemsten bei dem optischen Verhalten erkannt werden, wennschon dieses gewisse Fälle von Anisotropie, die sich durch Verschiedenheit anderer Eigenschaften, insbesondere der Elasticität, kundgeben, nicht aufzudecken vermag. Ebenso versagt natürlich die Prüfung der Erscheinungen beim Durchgang des Lichtes durch den Körper auch dann, wenn dieser das Licht überhaupt nicht durchlässt oder wenigstens nicht in genügendem Grade.

Man denke sich an einem Punkte im Innern eines durchsichtigen Körpers eine Licht aussendende Masse. Das Licht pflanzt sich mit endlicher Geschwindigkeit fort. Ist der Körper amorph, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach allen Richtungen dieselbe, gleichzeitig ausgestrahltes Licht wird also nach Verlauf einer kleinen Zeit, die als Zeiteinheit bezeichnet werden möge, auf einer Kugelfläche angekommen sein, deren Centrum der leuchtende Punkt ist. Ist aber das Medium krystallinisch, so ist, verhältnissmäßig seltene Fälle (die regulären Krystalle) abgerechnet, diese sog. Wellenfläche keine Kugel, sondern entweder eine Combination eines Rotationsellipsoids mit einer tangirenden Kugel oder eine Fläche vierter Ordnung, welche gleichfalls als Combination zweier Flächen erscheint, die indess nicht in zwei, sondern in vier Punkten zusammenhängen. Diese doppelten Wellenflächen sind dadurch bedingt, dass in anisotropen Körpern polarisirtes Licht nur dann ungeändert fortschreiten kann, wenn seine Polarisationsebene eine von zwei bestimmten zu einander senkrechten Richtung hat. Ist dies nicht der Fall oder ist das ausgesandte Licht überhaupt nicht polarisirt, so zerlegt es sich stets in zwei in diesen Richtungen polarisirte Strahlen, es pflanzen sich also nach derselben Richtung im Allgemeinen immer zwei Strahlen und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit fort. So kann denn auch die Wellenfläche nicht eine einfache Fläche sein, sondern muss aus zwei Flächen bestehen, die in den Punkten zusammenhängen, für welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit beider Strahlen dieselbe ist. Die Linien, welche zwei gegenüberstehende derartige Punkte verbinden, heißen »optische

Axen für Strahlen«. Die Figuren 21—24 zeigen Durchschnitte der vier Haupttypen von Wellenflächen durch die optischen Axen. Hat die Wel-

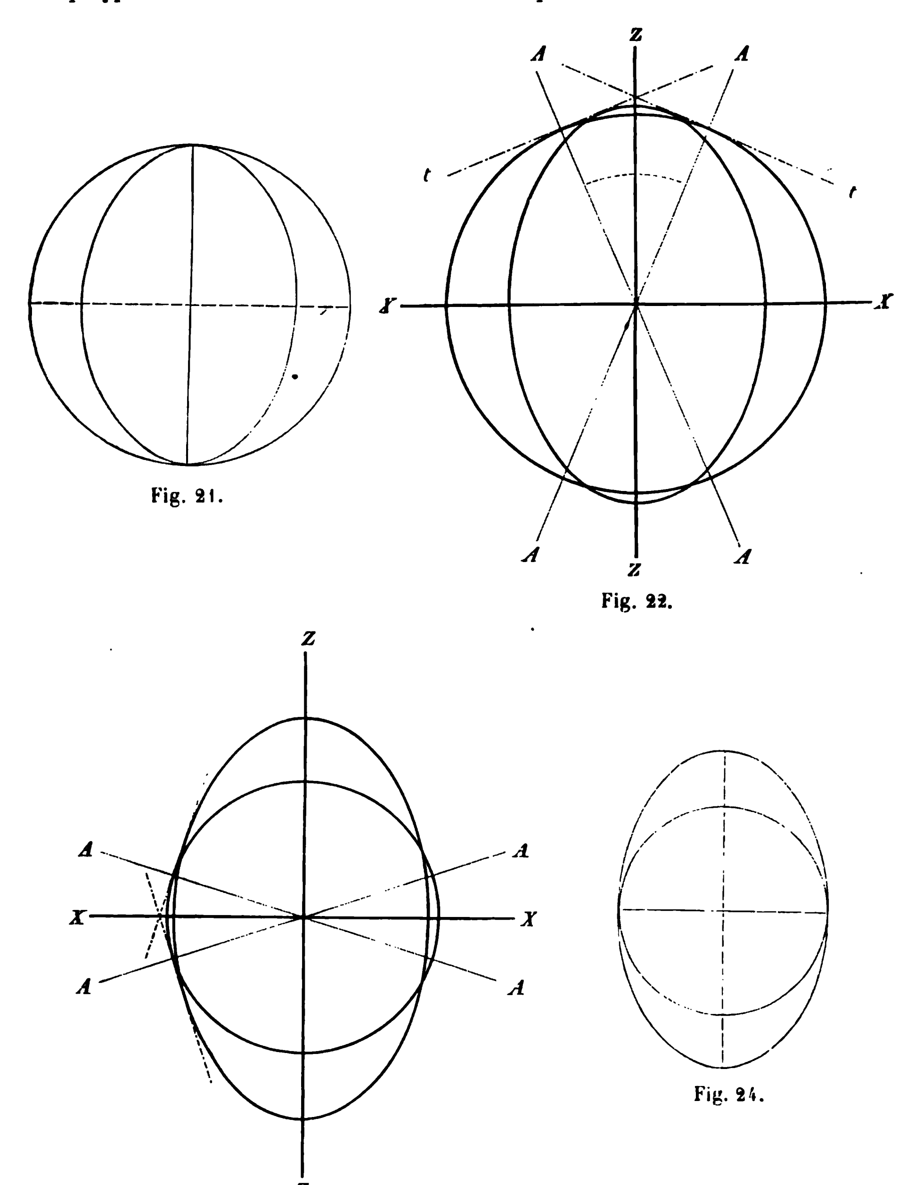


Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

lenfläche die Form Fig. 21 (Combination eines langgestreckten Rotationsellipsoides mit einer Kugel), so heißt der Krystall optisch einaxig positiv.

Derjenige Strahl, dem die Kugelfläche entspricht, heißt der ordentliche, der andere der außerordentliche Strahl. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für den ordentlichen Strahl ist, wie man sieht, für alle Richtungen (mit Ausnahme der optischen Axe) größer als für den außerordentlichen. Umgekehrt verhält es sich bei den optisch einaxigen negativen Krystallen, deren Wellenfläche Fig. 24 zeigt. Die Wellenfläche des außerordentlichen Strahls ist hier ein plattgedrücktes Rotationsellipsoid, welches die dem ordentlichen Strahl entsprechende Kugel einschließt.

Die Wellenflächen der übrigen Krystalle, die den vier Punkten, in welchen ihre Schichten zusammenhängen, entsprechend zwei optische Axen (AA) besitzen, bilden Uebergangsformen zwischen den Wellenflächen für einaxige positive und negative Krystalle, ebenso wie diese andererseits durch die Uebergangsformen zur Kugel, welche den isotropen Krystallen zukommt, stetig mit einander verbunden sind. Krystalle mit einer Wellenfläche wie Fig. 22, welche der der einaxigen positiven Krystalle ähnlich sieht, heißen optisch zweiaxige positive Krystalle. Entsprechend werden Krystalle mit einer Wellenfläche, wie Fig. 23, als optisch zweiaxige negative bezeichnet. Die Linie, welche den spitzen Winkel zwischen den beiden optischen Axen halbirt (ZZ resp. XX), heißt erste, die andere (XX resp. ZZ) zweite Mittellinie. Derjenige Strahl, dem auf der dargestellten Durchschnittsfigur der Kreis entspricht, heißt der ordentliche, der andere der außerordentliche Strahl. Sieht man ab von dem kleinen Gebiet im spitzen Winkel zwischen den optischen Axen, so hat auch bei optisch zweiaxigen Krystallen bei positiven der ordentliche, bei negativen der außerordentliche Strahl die größere Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Die Undulationstheorie des Lichtes erklärt diese verschiedene Form der Wellenflächen durch ungleiche Vertheilung der optischen Elasticität nach verschiedenen Richtungen, wobei aber angenommen werden muss, dass die Elasticitätsverhältnisse im Lichtäther, den man sich als eine gasförmige Substanz zwischen den Körpermolekülen denkt, die sich aber Schwingungen gegenüber wie ein fester Körper verhalten soll, ganz andere sind, als die der Krystallsubstanz selbst. Da die Existenz des Lichtäthers eine sehr problematische ist, und die Undulationen auch andere als mechanische Wellen, z. B. elektrische sein können, so wird hier auf eine nähere Besprechung dieser Verhältnisse verzichtet. Ebenso wird davon abgesehen, auf welche Weise sich die Bestimmung der Lage der optischen Axen und überhaupt der ganzen Form der Wellenfläche experimentell durchführen lässt. Man sehe hierüber Groth, physikalische Krystallographie, 2. Aufl., p. 26—144.

Bei den im Folgenden zu besprechenden Untersuchungen ist es namentlich erforderlich, bei mikroskopisch kleinen Krystallen sich über die Lage der Axen der Wellenfläche und der optischen Axen gegen die Be-

grenzungsflächen zu unterrichten. Die hierzu nöthigen Nebenapparate des Mikroskops wurden bereits oben pag. 17 u. ff. beschrieben.

Die zweiaxigen Krystalle lassen sich außer in positive und negative noch in drei Unterabtheilungen trennen auf Grund des Verhaltens von monochromatischem Licht, da bekanntlich Licht von verschiedener Farbe auch verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit, somit auch verschiedene Wellenfläche besitzt. Bei den rhombischen Krystallen fallen die Axen der Wellenflächen für die verschiedenen Farben zusammen, bei den monosymmetrischen ist nur eine gemeinschaftliche Axe vorhanden, die verschiedenen Wellenflächen erscheinen also um diese gegen einander verdreht, bei den asymmetrischen Krystallen haben sämmtliche Axen verschiedene Lage.

b) Absorption des Lichtes.

Außer hinsichtlich der Doppelbrechung des Lichtes unterscheiden sich die krystallisirten Körper, wenigstens in einzelnen Fällen, von amorphen dadurch, dass verschieden polarisirtes Licht in verschiedener Weise absorbirt wird, eine Erscheinung, die man als Dichroismus bezeichnet. Das bekannteste Beispiel sind Turmalinplatten, welche die eine der beiden Lichtschwingungen, die sich in ihnen fortpflanzen können, schon bei geringer Dicke der Platte fast völlig auslöschen, gleichgültig welches die Farbe ist, während die dazu senkrecht polarisirten Strahlen bis auf einige Farben fast ungehindert durchgelassen werden. Da sich nun alles Licht, welches in einen Krystall eintritt, in zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen zerlegt und bei den beiden Strahlen verschiedene Farben ausgelöscht werden, so bilden die übrigbleibenden verschiedene Mischfarben. Zur genauen Untersuchung dieser Verhältnisse müssen die Mischfarben in ihre Bestandtheile zerlegt werden und dazu kann der früher beschriebene Spektropolarisator dienen.

Außer den optischen Eigenschaften können zur Unterscheidung der krystallisirten Körper von den nichtkrystallisirten auch thermische, elektrische und magnetische hinzugezogen werden, doch erscheinen sie mehr von theoretischem als von praktischem Werth. Nachstehend folgen deshalb nur einige kurze Notizen über diese Verhältnisse.

c) Wärmeleitung.

Wird an einem Punkte im Innern eines Körpers die Temperatur erhöht, befindet sich dort z. B. ein schwarzes Körnchen in der durchsichtigen Masse und setzt man diese der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so wird die Wärme von dem erhitzten Punkte aus sich nach allen

Richtungen gleichmäßig verbreiten, wenn der Körper amorph oder ein regulärer Krystall ist, nicht aber bei einem optisch ein- oder zweiaxigen Krystall. Bei einem Körper der ersten Art würden die isothermischen Flächen um den Punkt concentrische Kugeln bilden, im andern Falle concentrische Ellipsoide, und zwar bei einaxigen Krystallen gestreckte oder gedrückte Rotationsellipsoide, bei den zweiaxigen dreiaxige Ellipsoide, deren Axen bei den rhombischen Krystallen coincidiren, bei den monosymmetrischen und asymmetrischen aber gegen einander verdreht sind, ähnlich wie die Wellenflächen für verschiedene Farben. Allerdings sind dies mehr Muthmaßungen als erwiesene Thatsachen und es muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben, hierüber bessere Aufklärung zu verschaffen. Ueber die Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit sehe man Groth, physikalische Krystallographie, pag. 159.

d) Pyroelektricität, Aktinoelektricität, Piëzoelektricität und Thermoelektricität.

Die pyroelektrischen Eigenschaften des Turmalins waren bereits im Alterthum bekannt. Näher haben sich mit der Erscheinung beschäftigt Canton (1759), Haüy, Brewster (1825), G. Rose (1843), Hausmann (1846), in ganz besonders hervorragendem Maße aber Hankel (seit 1839). Genaue Untersuchungen der Pyroelektricität mit Hülfe des Elektrometers sind der vielen zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln halber sehr umständlich und schwierig. In neuerer Zeit hat Kundt (1883) ein Verfahren angegeben, mit Hülfe dessen es möglich ist, mit einemmale die Vertheilung der Elektricität auf einem pyroelektrischen Krystall ohne weitere Apparate und umständliche Manipulationen sofort zu übersehen, nämlich die bekannte Methode der Darstellung Lichtenberg'scher Figuren durch Bestäubung mit einem Gemisch von Mennige und Schwefelpulver. Fig. 25 zeigt eine senkrecht zur Axe geschliffene Quarzplatte, welche während des Abkühlens mit dem Pulvergemisch bestäubt wurde. Man sieht deutlich, wie die Ecken der Reihe nach abwechselnd entgegengesetzte Elektricität angenommen haben. Ebenso bildeten sich auf einem kugelförmig geschliffenen Quarzkrystall abwechselnde rothe und gelbe Sektoren, deren Spitzen in den Enden der optischen Axe zusammentrafen.



Fig. 25.

Hankel unterscheidet von der Pyroelektricität diejenige Elektrisirung, welche bei Bestrahlung eines Krystalls auftritt, als Aktinoelektricität.

J. und P. Curie haben endlich auch eine Elektricitätserregung durch Druck beobachtet, welche sie Piëzoelektricität nennen. (Literatur siehe 1883.) Auch diese kann leicht durch das Kundt'sche Verfahren zur Anschauung gebracht werden, wie die Figuren 26 und 27 zeigen. Erstere stellt eine senkrecht zur Axe geschliffene Quarzplatte dar, wel-

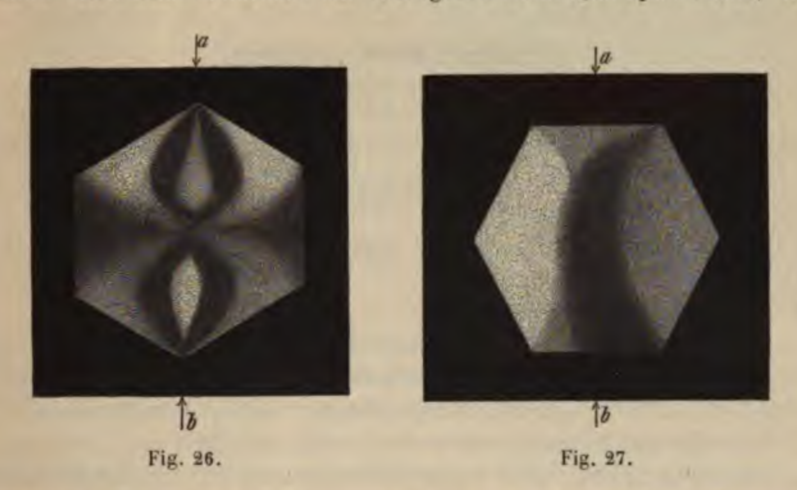


Fig. 26. Fig. 27.

che in der Richtung einer Diagonale gepresst und dann bestäubt wurde. Bei Fig. 26 erfolgte die Pressung nicht in der Diagonale, sondern senkrecht zu einem Flächenpaar.

Ein besonders merkwürdiges Verhalten zeigt nach Hankel (1840) der Boracit, indem er nämlich sowohl bei steigender wie bei sinkender Temperatur einen Wechsel der Polarität zeigt. In neuerer Zeit hat Mack (1884) dieses Verhalten des Boracit nach Kundt's Methode näher untersucht und bestätigt gefunden. Die Umwandlungstemperatur bestimmte er zu 105°. Sehr eigenthümlich war auch das Verhalten des Boracit insofern, als sich das Pulver nicht auf größeren Stellen der Krystalloberfläche anhäufte, sondern in einzelnen Linien, und die Anordnung dieser Linien zeigte sich vom Habitus der Krystalle abhängig.

Von besonders hohem Interesse sind die der neuesten Zeit angehörigen Versuche von E. Riecke (1887), durch welche nachgewiesen wurde, dass das Verschwinden der Pyroelektricität nach eingetretenem Temperaturgleichgewicht nur ein scheinbares ist, insofern sich eine leitende Oberflächenschicht bildet, durch deren Influenzelektricität die Elektrisirung des Krystalls selbst verdeckt wird.

An die pyroelektrischen Erscheinungen schließen sich die thermoelektrischen an, welche sich bei solchen Krystallen zeigen, die im Stande sind, die Elektricität zu leiten, während sich die pyroelektrischen bei Isolatoren finden. Das Wesen der thermoelektrischen Erscheinungen be-

steht darin, dass, wenn der Krystall mit einem andern leitenden Körper in Contakt gebracht wird, an der Berührungsstelle eine elektromotorische Kraft auftritt, die sich mit der Temperatur ändert. Würde man einen solchen Krystall kugelförmig schleifen, so wäre die elektromotorische Kraft an jedem Punkte der Kugel im Allgemeinen eine andere.

e) Magnetisches Verhalten.

Zuerst wurde die Einstellung der Krystalle im magnetischen Felde untersucht von Plücker (1847 und 1849). An dessen Untersuchungen schlossen sich andere an von Faraday (1848), Knoblauch und Tyndall (1850), Plücker und Beer (1850, 1851, 1858, 1860), Tyndall (1851), Hankel (1851), Rowland und Jacques (1879), und auch theoretische Untersuchungen, unter welchen namentlich diejenige von W. Thomson (1851) zu nennen ist.

Das Hauptergebniss aller dieser Untersuchungen kann nach Stenger (1883) dahin zusammengefasst werden, dass eine Krystallkugel im magnetischen Felde dieselben Erscheinungen darbieten soll, wie ein gewisses dreiaxiges Ellipsoid aus einem isotropen Mittel.

Stenger glaubte durch eigene Messungen die Thomson'sche Theorie nicht bestätigen zu können, W. König zeigte indess (1887) später, dass die Nichtübereinstimmung muthmaßlich nur in dem Vorhandensein einer Störung begründet war, denn durch eigene sorgfältige Untersuchungen fand er die Theorie voll bestätigt.

Tumlirz (1886) machte die eigenthümliche Beobachtung, dass Bergkrystall unter dem Einfluss magnetischer Kräfte dauernde diamagnetische Polarität annimmt, also sich im elektrischen Felde anders verhält, wenn man ihn zuvor der Einwirkung eines starken Magneten ausgesetzt hatte, als wenn dies nicht der Fall ist.

I. Zustandsänderungen fester Körper.

1. Elasticität.

a) Formänderungen bei elastischer Deformation.

Die im Vorausgehenden betrachteten Eigenschaften der Körper, welche zu einer allerdings nur ungenügenden Unterscheidung zwischen amorphen und krystallinischen Stoffen führten, beziehen sich sämmtlich auf die Aenderungen, welche eine Form von Energie, z. B. das Licht, erleidet, wenn sie von dem betreffenden Körper beeinflusst wird und zwar unter solchen Umständen, dass der Körper selbst dabei keinerlei wahrnehmbare Aenderungen erleidet. Auf eine eingehendere Behandlung der Erscheinungen wurde verzichtet, da diese in das Gebiet der mechanischen Physik (Physik der Energie), nicht in das der Molekularphysik (Physik der Materie) gehören.

Wir gehen jetzt zur Behandlung des eigentlichen Themas über, nämlich zur Besprechung derjenigen Aenderungen, die nicht die Energie, sondern die Materie selbst erfährt, zu denen in erster Linie die Formänderungen zu zählen sind, welche die Stoffe erleiden, wenn sie dem Zwange äußerer Kräfte ausgesetzt werden. Gerade durch nähere Untersuchung dieser Verhältnisse werden wir zum erstenmale zu einer ganz klaren und scharfen Unterscheidung des amorphen vom krystallinischen Zustande gelangen, die bis jetzt mangelte.

Unter elastischen Formänderungen der Körper versteht man solche, welche beim Nachlassen der deformirenden Kräfte wieder vollständig rückgängig werden. Experimentelle Untersuchungen über solche wurden ausgeführt von Hooke (1679), s'Gravesande (1720), Young (1807), Cagniard de la Tour (1827), Wertheim (1844), Kirchhoff (1859), Okatow (1863), Everett (1867), Cornu (1869), Schneebeli (1870), F. Kohlrausch und Loomis (1870), Baumgarten (1874), Röntgen (1876), Coromilas (1877), Klang (1881), Voigt (1882), Baumeister (1883), Amagat (1884), Voigt (1884), Littmann (1885), Beckenkamp (1885) u. a.

Theoretische Arbeiten, d. h. Versuche, die Versuchsergebnisse auf einfachste und präciseste Weise zu beschreiben, also durch einfache mathematische Formeln auszudrücken, sowie auch zusammenfassende Darstellungen zerstreuter derartiger Theorien verdankt man: Navier (1827), Poisson (1829, 1831), Cauchy (1829), Kirchhoff (1843, 1859), St. Venant (1855, 1856), W. Thomson (1855), Schlömilch (1855), Scheffler (1858), Clebsch (1862), Lamé (1866), Grashof (1866), Winkler (1867), Beer (1869), Riemann-Hattendorff (1869), Weißbach-Hermann (1870—1875), Thomson und Tait (deutsch 1871), Voigt (1875), Kirchhoff (1876), Klein (1877), Voigt (1882), Aron (1883), Minnigerode (1884), Weyrauch (1884), F. Neumann-O. E. Meyer (1885) u. a.

Als Hauptergebniss dieser Untersuchungen kann der Satz betrachtet werden, dass bei sehr kleinen Verschiebungen die geweckten Reaktionskräfte annähernd der Größe der Verschiebung proportional sind und dass diese Kräfte ein Potential besitzen. Es sei z. B. zwischen die Platten einer Presse ein würfelförmiger Körper eingeklemmt, dessen Inneres, um die stattfindende Deformation deutlich übersehen zu können, aus weißen und schwarzen Würfelchen in regelmäßiger Abwechslung zusammengesetzt sei. Werden die Platten der Presse einander genähert, so wird der Körper gestaucht, jeder Würfel wird dabei, abgesehen von den Würfeln der Randzone, zu einer quadratischen Tafel umgestaltet und die Reaktion ist proportional der Compression. Somit ist auch der Gesammtwiderstand annähernd proportional der Stauchung des ganzen Würfels. Würde man umgekehrt einen derartigen Würfel strecken, so verwandelten sich die Elementarwürfel in quadratische Säulchen und die Reaktion wäre proportional der erzeugten Verlängerung.



Fig. 28.

Dass die elastischen Kräfte ein Potential haben müssen, ist eine Consequenz des Prinzips der Erhaltung der Energie. Wird ein elastischer Körper deformirt, so bleibt die aufgewandte Energie erhalten in Form potentieller Energie, elastischer Spannung, ähnlich wie die zur Hebung eines Gewichtes verbrauchte Energie fortbesteht in Form von potentieller Energie der Gravitation, und die Menge der vorhandenen Energie ist unabhängig von dem Wege, auf welchem die Deformation (Hebung) erzeugt wurde.

Wenn wir nun aus einer Substanz eine Kugel schleifen und unterwerfen diese einer Pressung, etwa zwischen zwei ebenen Platten Fig. 28, so tritt in ähnlicher Weise eine Formänderung ein, die beim Nachlassen des Druckes, falls dieser nicht zu stark war und nicht zu lange eingewirkt hatte, wieder rückgängig wird und in einer Abplattung besteht, so dass der Durchmesser der Kugel senkrecht zu den Platten sich um

ein gewisses Stückchen verkürzt. Untersuchen wir nun diese Verkürzung bei allen möglichen Stellungen der Kugel zwischen den Platten, so ergiebt sich das eigenthümliche Resultat, dass alle Krystalle, also auch, worauf Voigt zuerst aufmerksam gemacht hat, die optisch isotropen (regulären), Ungleichheiten der Abplattung für verschiedene Richtungen zeigen, während dagegen die amorphen festen Körper sich nach allen Richtungen gleich, d. h. isotrop verhalten. Man kann also kurz sagen: Alle krystallisirten Substanzen sind in Bezug auf ihre Elasticität anisotrop, die amorphen isotrop. Dabei ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass für bestimmte Richtungen in einem Krystall gleiche Wirkung eintritt; ja es kann sogar in einer bestimmten Zone für alle Richtungen in einer Ebene Isotropie bestehen, nicht aber außerhalb dieser Ebene.

H. Aron*) (1883) zeigt, dass sich auf Grund dieses Verhaltens der Krystalle durch Diskussion der Gleichungen für das elastische Potential (Kirchhoff, Mechanik, 27. Vorlesung) mit Rücksicht auf die möglichen Symmetrieebenen nachgewiesen werden kann, dass nur diejenigen Krystallsysteme d. h. die Grade der Symmetrie der inneren Struktur existiren können, die thatsächlich beobachtet worden sind. Die Funktion, welche die Arbeit bei elastischen Deformationen eines krystallinischen Mittels darstellt, hat nämlich die Form:

$$\begin{aligned} f = c_{11}\, x_x^2 &+ 2c_{12}\, x_x y_y + 2c_{13}\, x_x z_z + 2c_{14}\, x_x y_z + 2c_{15}\, x_x z_z + 2c_{16}\, x_x y_y \\ &+ c_{22}\, y_y^2 + 2c_{23}\, y_y z_z + 2c_{24}\, y_y y_z + 2c_{25}\, y_y z_x + 2c_{26}\, y_y x_y \\ &+ c_{33}\, z_z^2 + 2c_{34}\, z_z y_z + 2c_{35}\, z_z z_x + 2c_{36}\, z_z x_y \\ &+ c_{44}\, y_z^2 + 2c_{45} y_z z_x + 2c_{46}\, y_z x_y \\ &+ c_{55}\, z_x^2 + z x_{56}\, z_z x_y \\ &+ c_{66}\, x_y^2 \end{aligned}$$

wobei, wenn u, v, w die Verschiebungen im Punkte x, y, z darstellen,

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad z_z = \frac{\partial w}{\partial z} \qquad \text{und}$$

$$z_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right) \quad z_x = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) \quad x_y = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right).$$

Ist keine Symmetrieebene vorhanden, das System also asymmetrisch, so bestehen keine Bedingungsgleichungen für die Größen c_{11} etc. Nimmt man aber an, es sei eine Symmetrieebene (die xz-Ebene) vorhanden, das System also monosymmetrisch, so reducirt sich die Gleichung auf folgende:

$$\begin{aligned} f = c_{11}\, x_x^2 &+ 2c_{12}\, x_x y_y + 2c_{13}\, x_x z_z + 2c_{15}\, x_x z_x \\ &+ c_{22} y_y^2 + 2c_{23}\, y_y z_z + 2c_{25}\, z_y z_x \\ &+ c_{33}\, z_z^2 + 2c_{35}\, z_z z_x \\ &+ c_{44} y_z^2 + 2c_{46} y_z z_x \\ &+ c_{55}\, z_x^2 + c_{66}\, x_y^2 \end{aligned}$$

*) Aehnliche Untersuchungen hat auch W. E. Story (1878) ausgeführt.

Nimmt man an, es seien zwei Symmetrieebenen vorhanden, so kann die Gleichung verschiedene Formen annehmen, nämlich:

1) $f = c_{11} x_x^2 + c_{22} y_y^2 + c_{33} z_z^2 + c_{44} y_z^2 + c_{55} z_x^2 + c_{66} x_y^2 + 2c_{12} x_x y_y + 2c_{13} x_x z_z + 2c_{23} y_y z_z.$

In diesem Falle sind die zwei Symmetrieebenen zu einander senkrecht und es existirt noch eine zu beiden senkrechte dritte, das System ist also **rhombisch**.

2) $f = A x_z^2 + A y_y^2 + c_{33} z_z^2 + B y_z^2 + B z_x^2 + c_{66} x_y^2 + 2c_{12} x_x z_y + 2 C x_x z_z + 2 C y_y z_y,$

wobei $A = c_{11} = c_{22}$, $B = c_{44} = c_{55}$, $C = c_{13} = c_{23}$.

Die beiden Symmetrieebenen schneiden sich unter 90° und sind vertauschbar. Dazwischen liegen, die rechten Winkel halbirend, zwei andere, mit ersteren nicht vertauschbare, weitere Symmetrieebenen, es entspricht dies dem **tetragonalen** System.

$$3) \quad f = A\,(x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) + B\,(y_z^2 + z_x) + x_y^2 + 2\,C\,(y_y z_z + z_z x_x + z_x y_y).$$

Es existiren drei vertauschbare sich senkrecht schneidende Symmetrieebenen, zwischen welchen die Winkel halbirend noch weitere Symmetrieebenen liegen, wie dies beim **regulären** System der Fall ist.

4) $c_{35} = 0$, $c_{15} = D$, $c_{25} = -D$, $c_{46} = -2D$, $3a^2 - b^2 = 0$, $c_{13} = c_{23} = C$, $c_{44} = c_{55} = B$, $c_{11} = c_{22} = A$, $c_{11} + c_{22} - 2c_{12} - c_{66} = 0$.

Hierbei existiren drei sich unter 60° schneidende Symmetrieebenen, das System ist **hexagonal** und zwar im allgemeinen hemiedrisch oder tetartoedrisch. Für das holoedrisch-hexagonale System muss $D = 0$ sein, woraus dann weiter folgt, dass solche Krystalle sich hinsichtlich der Elasticität isotrop um die Hauptaxe verhalten müssen, also in gewisser Beziehung sich einfacher verhalten als die regulären Krystalle. **Aron** vermuthet, dass aus diesem Grunde holoedrisch-hexagonale Körper nur selten vorkommen.

Mit Hülfe des Satzes, dass sich zwei Symmetrieebenen nur unter 90°, 45° oder 60° resp. deren geradzahligen Multiplen schneiden, läßt sich auch umgekehrt beweisen, dass keine anderen als die entwickelten Krystallsysteme existiren können.

Während in dieser Art **Aron** die Krystallsysteme nach ihren **Symmetrieebenen** unterschied, charakterisirt sie **Minnigerode** (1884) durch **Axen** der Symmetrie. Hierdurch finden sich für das Potential noch zwei neue Formen mit je sieben Constanten, eine für das tetragonale, eine andere für das hexagonale System.

Die angegebene Art der Unterscheidung der anisotropen von den isotropen Körpern durch Pressung einer Kugel ist in Folge der Kleinheit der eintretenden Deformationen praktisch nicht verwerthbar, kann also nur dazu dienen, das Wesentliche dieses Unterschiedes klarzulegen. Zur

wirklichen Bestimmung der Elasticitätscoefficienten verwendet man in der Regel die Durchbiegung eines an den Enden unterstützten in der Mitte belasteten Stäbchens.

Denkt man sich ein solches, wie Fig. 29 $ABCD$ andeutet, aus kleinen Würfelchen zusammengesetzt, so ist leicht zu übersehen, dass bei der Biegung die Würfelchen auf der concaven Seite $B'D'$ gestaucht, auf der convexen $A'C'$ gestreckt werden, in der Mitte findet sich eine sogen. neutrale Schicht. Indem man die Kräfte, welche alle diese deformirten Elemente ausüben, summirt, findet man den Widerstand des Stäbchens gegen die Biegung und kann dann, indem man diese misst, umgekehrt einen Rückschluss ziehen auf die Beziehung der Kraft und Verschiebung bei den einzelnen Würfelchen*).

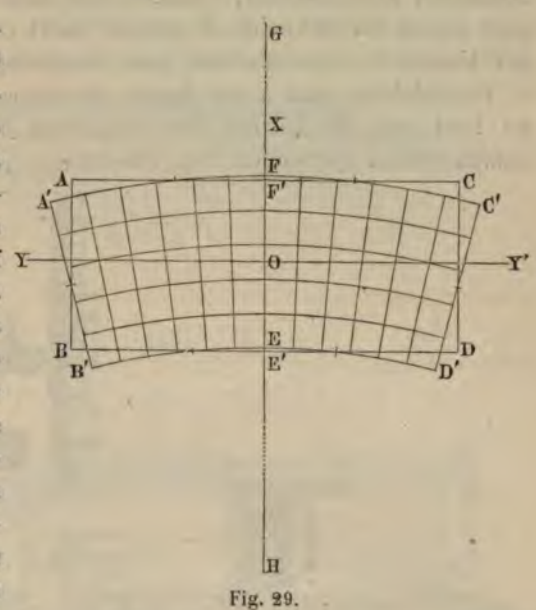


Fig. 29.

Gewöhnlich wird die Durchbiegung mittelst des Kathetometers gemessen. In Folge der geringen Werthe der anwendbaren Durchbiegungen ist diese Methode indess wenig genau und dürfte eine von A. König (1886) beschriebene, welche im Prinzip bereits von Pscheidl (1883) angegeben wurde, vorzuziehen sein. Hierbei wird nicht die Senkung, sondern die Neigung der Stabenden bestimmt, indem letztere mit Spiegeln ausgerüstet werden, in welchen man mittelst eines Fernrohrs eine Skala beobachtet. Für sehr kleine Körper, z. B. Krystalle, ist indess auch dieses Verfahren nicht mehr anwendbar, wegen der äußerst geringen Neigung der Stabenden.

Am besten bedient man sich hier des zuerst von K. R. Koch und Warburg benutzten Apparates, welcher in der Form, wie ihn Breithaupt in Cassel nach Vorschlägen von Groth baut, in Fig. 30 (S. 46) dargestellt ist. Auf einem schweren, von den Stellschrauben a, a, a getragenen gusseisernen Gestell ist der horizontale Maßstab DD befestigt. Auf diesem befinden sich zwei flache Schneiden M und L, von welchen letz-

*) W. Thomson und Tait, Handb. d. theoret. Physik. Braunschweig 1871. II, pag. 251.

tere auf einer zweiten, der Längsrichtung von *D* parallelen Schneide *K* ruht, damit das übergelegte Stäbchen wirklich allenthalben auf beiden Schneiden dicht aufliegt, insofern sich dann die Schneide *L* von selbst ganz genau der Schneide *M* parallel stellt oder richtiger sich wie diese der Unterseite des Stäbchens ganz anschmiegt. Die Schneide *K* ist längs *D* verschiebbar und kann durch die Schraube *N* festgestellt werden. So lässt sich die Distanz der Schneiden *ML* je nach der Länge des aufzulegenden Stäbchens von 10—30 mm reguliren und entweder mit

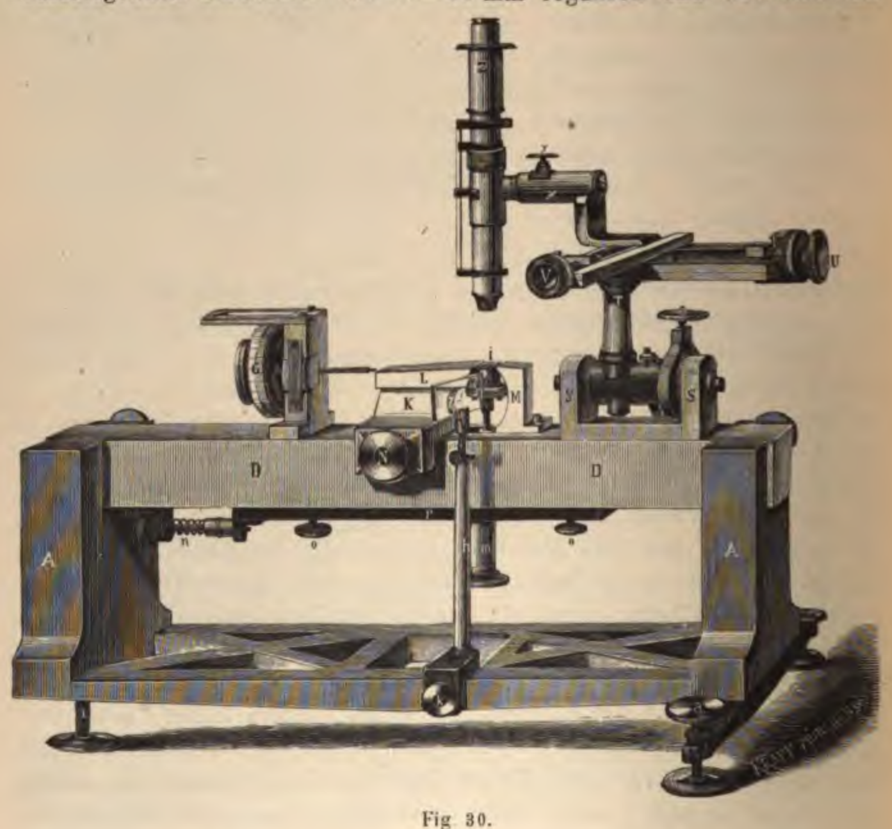


Fig. 30.

der Mikrometerschraube *G* oder der Mikrometerschraube *U* des Mikroskops *z* messen. Zwischen die Schneiden kann mittelst des Halters *m* ein rechtwinkliges Prisma *i* geschoben werden, welches Licht von einer Natriumflamme durch die Spiegelglasscheibe *l* empfängt und nach oben auf die Unterseite des Stäbchens wirft, von wo es senkrecht reflektirt auf gleichem Wege wieder zurückkehrt. Die obere Fläche des Prismas ist schwach gewölbt und kann dem Stäbchen so nahe gebracht werden, dass Newton'sche Ringe entstehen. Um sie zu beobachten dreht man

das Mikroskop z um die horizontale Axe SS, bis es horizontal vor der untern (vertikalen) Kathetenfläche des Prismas steht. Wird nun das Stäbchen belastet, so wandern die Newton'schen Ringe im Gesichtsfeld des Mikroskops und zwar bedeutet jeweils das Vorbeiwandern eines Streifens vor dem Fadenkreuz eine Senkung um eine halbe Wellen-

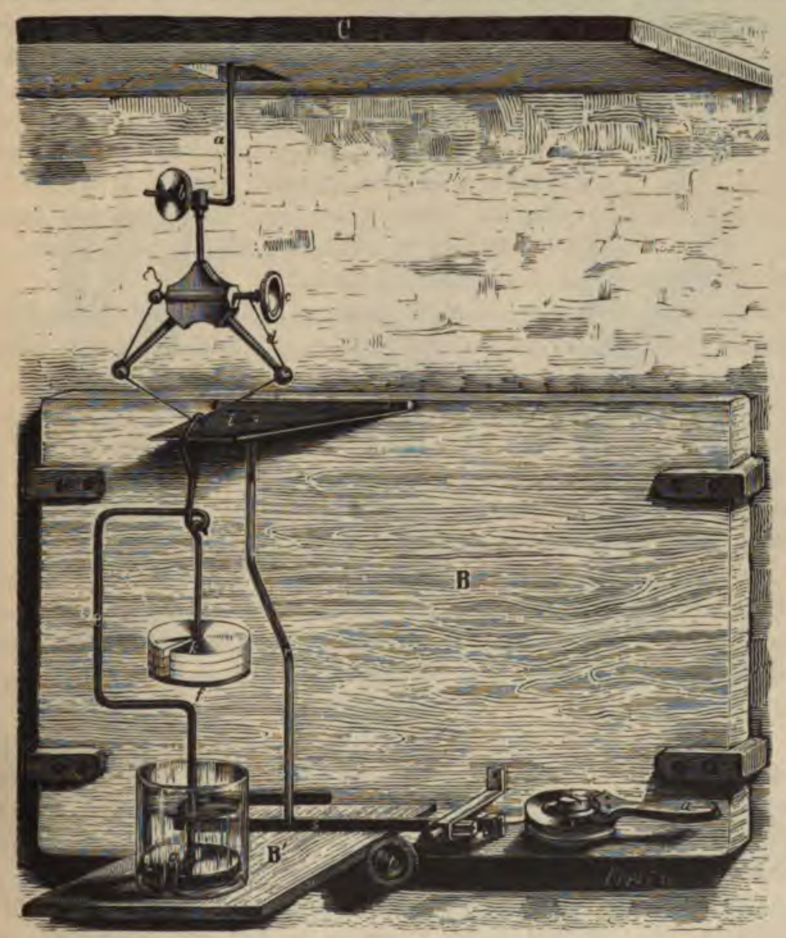


Fig. 31.

länge, d. h. 0,00029 mm. Da man nun leicht auch Bruchtheile eines Streifens schätzen kann, lässt sich die Durchbiegung des Stäbchens selbst bis auf Hunderttausendstel eines Millimeters bestimmen.

Die Belastung des Stäbchens wird bewirkt entweder durch eine konische Spitze a, Fig. 32 (S. 48), mit untergelegter Kautschukscheibe, oder durch eine Schneide b, Fig. 32, deren Bügel zum Durchgange des Lichtes in das Prisma mit Ringen versehen ist. An dieser Spitze resp. Schneide

hängt ein Draht a (Fig. 31), welcher durch eine Oeffnung des Wandbrettes C, auf welchem der Apparat aufgestellt ist, hindurchgeht. Derselbe trägt das Regulirgewicht b und eine Gabel mit der durch den Wirbel c zu spannenden Schnur d, an welcher wieder ein gebogener Draht e hängt, mit der Tragscheibe f zur Aufnahme der Gewichte k und der in ein Gefäß mit Oel tauchenden Dämpfungsscheibe g, die rasche Senkungen unschädlich macht. Der Draht e steht mit seinem hakenförmigen Ende auf der Platte i auf, welche mittelst der auf die V-Feder s wirkenden Schraube t langsam gesenkt werden kann, da die Feder auf einen unten an i angebrachten langen Stiel wirkt. Zur raschen Senkung von i dient die durch eine Schnur mit s' verbundene Kurbel a.

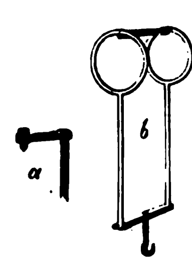


Fig. 32.

Bei der Beobachtung controllirt man zunächst mittelst des Mikroskops die richtige Lage des Stäbchens, misst die Entfernung der Schneiden, rückt die Schneide (Spitze) der Belastungsvorrichtung genau in die Mitte, stellt das Mikroskop horizontal und stellt es so ein, dass man durch das Prisma die Spitze der Belastungsvorrichtung in der Mitte des Gesichtsfeldes erblickt und lässt dann durch Drehen der Schraube t den Belastungsapparat ganz langsam einwirken, wobei man zählt, wieviele Streifen vorbeiwandern, bis schließlich Gleichgewicht eintritt.

Der Belastungsapparat ist auf den Brettern B und B' befestigt und wird zweckmäßig zum Schutz gegen zufälliges Anstoßen in einen Kasten eingeschlossen. Das Gewicht des oberen Theils desselben bis zur Schnur d soll höchstens 150 bis 200 g betragen, die aufzulegenden Gewichte k jedes 50 oder 100 g.

Eingehende Beobachtungen mit diesem Apparate hat namentlich Beckenkamp (1885) ausgeführt. Bei der Kleinheit der meisten Krystalle scheint es wünschenswerth, wie bereits Groth vorgeschlagen hat, die Biegungsversuche an kreisförmigen Platten vorzunehmen. Von H. Vater (1886) sind in dieser Richtung Versuche ausgeführt worden, welche die Möglichkeit solcher Bestimmungen darthun, aber noch nicht zu Resultaten führten, die mit den durch Versuche an Stäbchen gefundenen sich decken.

Voigt (1882) macht darauf aufmerksam, dass man bei Bestimmungen der Elasticitätsconstanten von Krystallen wohl darauf Rücksicht nehmen muss, dass bei diesen Kräfte, die bei isotropen Körpern nur eine Biegung oder nur eine Torsion erzeugen würden, bei Krystallen im Allgemeinen immer Biegung und Drillung zugleich erzeugen. Für jedes Krystallsystem lassen sich aber bestimmte Richtungen angeben, in welchen solche Complicationen nicht eintreten, und beim Anfertigen von

Stäbchen zur Untersuchung sind demnach diese Richtungen ganz besonders geeignet.

Bei mikroskopischen Versuchen über Krystallisation ist mir häufig aufgefallen, wie ungemein stark sich dünn nadelförmig ausgebildete Krystalle durchbiegen lassen. Vielleicht könnte man auch solche Durchbiegung mikroskopischer Krystalle dazu benutzen, die Elasticität mancher Substanzen zu finden, bei welchen dies auf andere Weise nicht möglich ist, zumal da wir so empfindliche Mittel besitzen, kleine Kräfte mit aller Präcision zu messen, wie z. B. die Torsionswage.

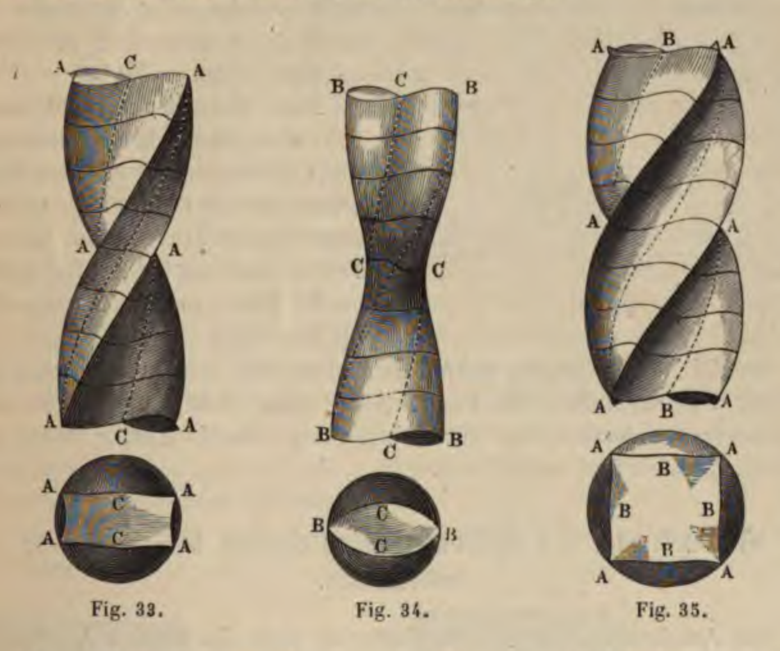


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.

Zur vollständigen Bestimmung der Spannungsverhältnisse eines Krystalls sind nun aber nach Neumann*) Biegungsversuche allein unzureichend; es sind außerdem Messungen über Drillung nöthig.

Wie sich verschieden geformte Prismen einer isotropen Substanz bei einer Drillung um die Axe verhalten, zeigen die Figg. 33, 34, 35 nach Untersuchungen von St. Venant**). Die unteren Figuren zeigen die Prismen von oben gesehen und zwar sind entsprechende Stellen durch gleiche Buchstaben bezeichnet. Die Querlinien auf den Prismen deuten an, in welcher Weise sich Querschnitte senkrecht zur Axe ver-

---

*) Vergl. Voigt, Pogg. Ann. 1876. Ergbd. **7**, 5, und 1882. **16**, p. 277 u. 409.

**) Siehe W. Thomson und Tait, theoretische Physik, Statik fester und flüssiger Körper. Braunschweig 1871. p. 243.

ändern. Speciell für das quadratische Prisma ist in Fig. 36 ein solcher deformirter Querschnitt von oben betrachtet gezeichnet. Dabei sind die acht Sektoren wie eingeschrieben abwechselnd concav und convex zu denken. Die gebogenen Linien (topographische Contouren) stellen wie bei Landkarten Höhenlinien, d. h. Schnitte mit gleich abstehenden, zur Prismenaxe senkrechte Ebenen dar und zwar die punktirten solche, die unter die ursprüngliche Ebene XY des Querschnitts fallen.

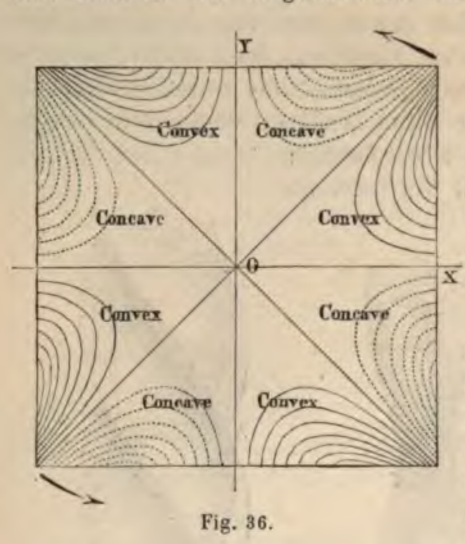


Fig. 36.

Nach Warburg (1879) wachsen die elastischen Pressungen (bei Torsionsversuchen) etwas langsamer als die Deformationen, und zwar ist die Abweichung von der Proportionalität für Kupfer größer als für Eisen, und für Eisen größer als für Stahl.

Sorgfältige Messungen sowohl bezüglich der Torsion wie auch der Biegung bei Krystallen hat Voigt (1884) und zwar am Steinsalz und am Flussspath, dessen Elasticität schon zuvor von H. Klang (1881) untersucht worden war, ausgeführt.

b) Aenderung der optischen Eigenschaften bei elastischer Deformation.

Die Aenderung der äußeren Form ist nicht die einzige Aenderung, welche durch Ausübung eines Zwanges auf einen Körper hervorgebracht wird. Hand in Hand geht damit eine Aenderung der optischen Eigenschaften, derart, dass jede in Spannung befindliche Stelle doppeltbrechend wird, und zwar so, dass die Schwingungsrichtungen mit den Hauptspannungen an dem betreffenden Punkte zusammenfallen.

Als zweites Hauptresultat liefert die mathematische Behandlung der Elasticitätserscheinungen den interessanten Satz, dass in jedem Punkte eines elastisch deformirten Körpers die Spannungen nach den verschiedenen Richtungen eine in Bezug auf drei gegen einander rechtwinklige Ebenen symmetrische Vertheilung haben, und dass die in der Richtung der Durchschnittslinien dieser drei Ebenen wirkenden Spannungen Maxima und Minima sind. Die Größe der Spannungen in verschiedenen Richtungen wird durch ein um den betreffenden Punkt construirtes El-

lipsoid bestimmt, dessen Axen die Durchschnitte der drei Symmetrieebenen sind. Die Spannungen in der Richtung der Axen des Ellipsoids heißen die Hauptspannungen.

Durch die Aenderung der optischen Eigenschaften ist ein bequemes Mittel gegeben, sich über die Vertheilung der Spannungen im Innern eines deformirten elastischen Körpers zu orientiren. Ein sehr bekannter Vorlesungsversuch, der dies gut erläutert, ist das Pressen einer viereckigen Glasplatte zwischen zwei gewölbten Stahlbacken. Der Verlauf der Schwingungsrichtungen, also auch der Spannungen, gestaltet sich derart, dass die einen Spannungslinien von den Berührungspunkten der Backen aus frei nach allen Richtungen in die Glasmasse ausstrahlen, die andern dieselben in concentrischen Ringen umgeben. Eine andere Substanz, die namentlich zu Versuchen im Kleinen unter dem Mikroskop geeignet ist, ist dünner durchsichtiger Kautschuk. Bringt man z. B. einen Streifen von dünnem sog. Patentgummi unter 45° gegen die Hauptschnitte zwischen gekreuzte Nicols, so sieht man, sobald das Band gedehnt wird, alsbald schöne Interferenzfarben auftreten, und wenn man nun die Spannung aufrecht erhält und das Band in der Ebene des Objekttisches dreht, so wird es ebenso wie etwa eine rhombische Krystalltafel viermal hell und dunkel und zwar so, dass die Schwingungsebenen der Längs- und Querrichtung, d. h. den Spannungsrichtungen, parallel sind. Benutzt man gleichzeitig ein Glimmerblättchen mit dem Roth erster Ordnung, um den Sinn der Doppelbrechung zu erkennen, so wird dasselbe in der einen Lage blau, in der andern gelb. (Wie Kundt entdeckte, wird gefärbter Kautschuk außerdem dichroitisch.)

Indem man in dieser Weise (durch Drehen des Präparates zwischen gekreuzten Nicols) für jeden Punkt einer elastisch deformirten Platte die

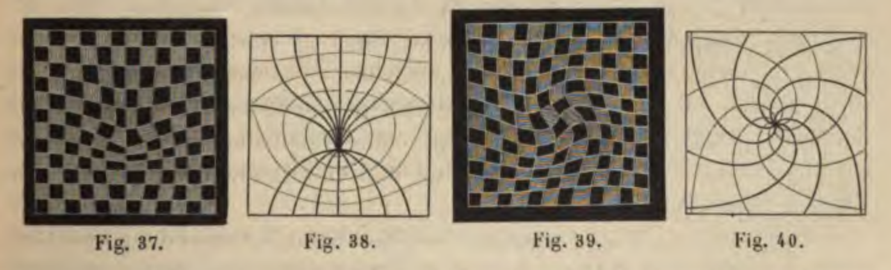


Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40.

Spannungsrichtungen aufsucht und dieselben zu continuirlichen Curven zusammenschließt, erhält man zwei sich rechtwinklig durchkreuzende Curvenschaaren, welche den Verlauf der Spannungen im Innern der Platten deutlich zur Anschauung bringen. Würde z. B. in einer unendlich ausgedehnten Platte ein Punkt verschoben, so würde dadurch auch eine Verschiebung der benachbarten Theile bedingt, wie sie Fig. 37 zeigt, und

im polarisirten Lichte würde man Spannungen bemerken, welche die Richtung der in Fig. 38 gezeichneten, sich rechtwinklig schneidenden Curven haben, allerdings an Stärke mit der Entfernung von dem verschobenen Punkt rasch abnehmen. Die Figuren 39 und 40 zeigen in ähnlicher Weise die Deformation und den Verlauf der Spannungen in einer unendlich großen Platte, in welcher ein Punkt um sich selbst gedreht wird.

Wird eine Platte senkrecht zu ihrer Richtung gedrückt, so sind die Spannungen in ihrer Ebene (abgesehen von der Randzone) in allen Richtungen gleich, das Spannungsellipsoid ist also ein Rotationsellipsoid, dessen Axe zur Tafelebene senkrecht steht; die Platte verhält sich wie eine senkrecht zur Axe geschliffene optisch einaxige Krystallplatte, d. h. erscheint zwischen gekreuzten Nicols in allen Stellungen dunkel.

Zur Ausführung derartiger Versuche eignen sich nur kleine Stückchen durchsichtiger Substanzen, welche man mittelst einer besonders dazu construirten Vorrichtung unter dem Mikroskop zusammenpresst. Hierzu passende Vorrichtungen, sog. Compressorien, sind schon seit langer Zeit (zuerst wohl von Goeze, 1782) für ganz andere Zwecke, nämlich für mikroskopische Untersuchung thierischer und pflanzlicher Gewebe construirt worden. Ich selbst bediente mich eines älteren, etwas abgeänderten Compressoriums von Merz, welches in Fig. 41 dargestellt ist.



Fig. 41.

Auf einer in der Mitte durchbohrten Messingplatte ist eine mit Gewinde versehene Hülse aufgelöthet, in welche eine Mutter geschraubt werden kann, welche zwei aufeinander gelegte, quer durch zwei gegenüberstehende Schlitze der Hülse durchgesteckte Objektträger aufeinander presst, so dass die zu untersuchende Substanz, die sich zwischen den Objektträgern befindet, um so stärker breit gequetscht wird, je mehr man die Schraube anzieht. Die Schraubenmutter wirkt nicht direkt auf den oberen Objektträger, sondern mittelst eines Cardanischen Ringsystems, welches in einer vertikalen Führung sich verschiebt, sich also jederzeit dicht an den Objektträger anlegt und keine Torsion desselben bewirkt.

Ein neueres Compressorium, welches häufige Anwendung findet und nach Angaben von Schacht in der Werkstätte von Zeiss construirt wird, ist in Fig. 42 dargestellt. Die Pressung wird ausgeübt durch den beweglichen Ring *b*, welcher mittelst zweier Schrauben in der Gabel *c* hängt, deren Stiel *d* drehbar in einem Hebel befestigt ist. Durch die Schraube *h* kann das entgegengesetzte Ende dieses Hebels gehoben und so mehr oder minder weitgehende Compression erzielt werden. Das Gelenk des Hebels kann sich um den Zapfen *l* in der auf den Objekttisch

aufzusetzenden Platte *aa* drehen, man kann somit sehr leicht nach aufgehobener Compression durch Drehung des Hebels das Präparat frei legen.

Um in convergentem Lichte beobachten zu können, müssten die Ringe der Compressorien so weit sein, dass die Linsensysteme des Polarisationsapparates bequem bis dicht auf das Präparat geschoben wer-

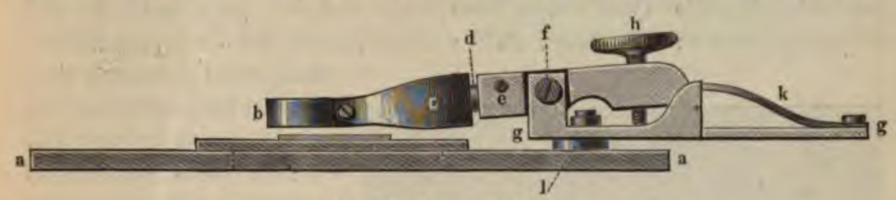


Fig. 42. Compressorium.

den könnten. Uebrigens kann man sich auch mit einfacheren Mitteln behelfen. So schreibt z. B. Behrens (1871) über seine Versuche bei Dextrin: »Comprimirt man einen langsam eingetrockneten Tropfen Dextrin mittelst eines dicken Deckglases und zweier Holzstäbchen, so zeigt es das Kreuz mit negativer Farbenstellung; ein Druck von etwa 2 kg steigerte an einem 3 mm breiten Tropfen die Farbe im negativen Quadranten von Rothviolett auf Gelbgrün. Wenn im Dextrin feste runde Körperchen eingeschlossen sind, etwa Kolophoniumkügelchen, die man leicht erhält, wenn ein mit Kolophonium bestäubter Objektträger durch die Spiritusflamme gezogen wird, so erscheint bei der Compression um jedes Kügelchen ein negatives Kreuz und dasselbe zeigen ohne Compression Scheiben von Bernstein oder größeren Dextrinstücken, wenn dieselben fremde Körperchen einschließen; dabei erscheint, wenn die Körperchen annähernd oval sind, nur in zwei Lagen das Kreuz, in jeder andern die hyperbolischen Büschel zweiaxiger Krystalle. Bernsteinscheiben und Dextrintropfen, welche Luftblasen enthalten, geben positive Farbenstellung, jede Luftblase wird zum Centrum eines Kreuzes und es hängt nur von der sphärischen oder ellipsoidischen Form der Blase ab, ob die Polarisationserscheinung der eines einaxigen oder eines zweiaxigen Krystalls entsprechen soll. . . . . Auch Glaskügelchen, aus einem dünnen Glasfaden verfertigt und in einem Kohlengrübchen mittelst des Löthrohrs völlig rund geschmolzen und dann zwischen zwei Objektträgern in zähen Canadabalsam gelegt, eignen sich gut zum Studium dieser Erscheinungen. . . . .«

Groth (phys. Kryst. p. 133) empfiehlt zur Demonstration der Erscheinung eine runde Platte aus weicher Gelatine zwischen zwei dünnen Glasplatten auf den Objektträger des Nörremberg'schen Polarisationsapparates zu bringen und dann das Okularrohr soweit herunterzuschrauben, dass die Platte zusammengepresst wird.

Eigene Beobachtungen führte ich namentlich bei Kautschuk aus. Bringt man ein quadratisches Stückchen von durchsichtigem Kautschuk in ein Compressorium, so dass die Diagonalen des Quadrats den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel sind, so erscheinen diese als schwarzes Kreuz, während (bei Einschaltung des Glimmerblättchens) je zwei gegenüberliegende Quadranten blau, die anderen gelb werden. Bei größeren Drucken vergrößert sich natürlich auch der Farbenreichthum. Außerdem sieht man aber auf den Diagonalen in einiger Entfernung von den Ecken neue Spannungscentra auftreten, ungefähr wie Fig. 43 zeigt, in deren Nähe sich die Erscheinungen (Kreuzbildung etc.) wiederholen, so dass die Vertheilung der Spannungen offenbar eine ziemlich complicirte, nicht die zu erwartende einfache ist. Ein Versuch, dieselben durch Bestimmung der Schwingungsrichtungen an allen Punkten der Platte zu ermitteln, führte ohne Weiteres nicht zum Ziele, da an vielen Stellen das Licht überhaupt nicht ausgelöscht wird, also die Platte als elliptisch polarisirtes verlässt, ähnlich wie bei Combinationen übereinandergeschichteter Krystallblättchen, wohl aber gelang es, die Ursache dieser complicirten Erscheinungen zu ermitteln. Sie beruht nämlich einzig in dem Anhaften der Grenzflächen des Kautschuks an den Glasplatten, zwischen welchen er gepresst wird, wodurch die Deformation eine ungleichmäßige wird, wie die beiden unten gezeichneten Durchschnittsfiguren andeuten. Bestreicht man diese zuvor mit starkem Seifenwasser, so dass die Reibung möglichst verringert wird, so bleibt die Platte beim Pressen, ausgenommen eine ganz schmale Randzone, in allen Stellungen dunkel, d. h. sie wird optisch einaxig, ähnlich wie dies von gepressten runden Gelatineplättchen bereits bekannt ist.

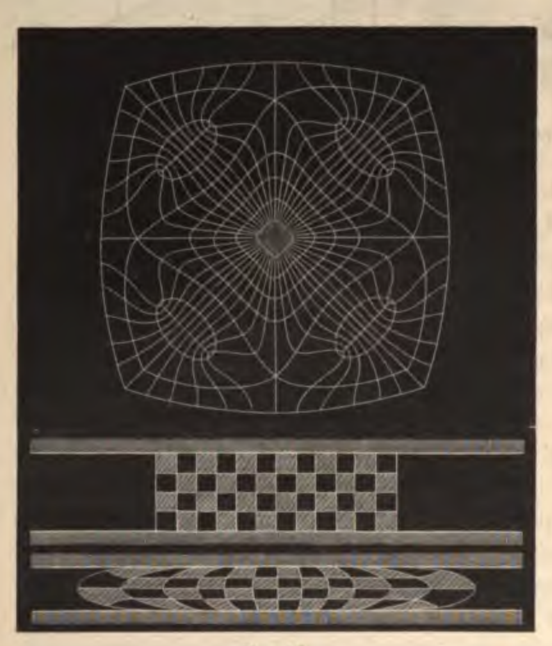


Fig. 43.

Versuche über die Vertheilung der Spannungen im Innern gepress-

ter, gedehnter oder tordirter krystallisirter Substanzen liegen bis jetzt nur wenige vor. Nach Bravais (1855) bringt ein Druck von n Atmosphären in Steinsalz einen Gangunterschied von $0{,}00059\,n$ Wellenlängen hervor (etwas mehr als in Glas); nach Wertheim (1852) variiren bei Alaun die Kräfte, die nöthig sind einen bestimmten Gangunterschied hervorzubringen, je nach den Richtungen, in welchen sie wirken, im Verhältniss von 1 : 4. Brewster*) fand, dass optisch einaxige Krystalle durch einen Druck senkrecht zur optischen Axe zweiaxig wurden. Moigno und Soleil**), ebenso auch Pfaff (1848) fanden, dass bei positiven Krystallen, wie z. B. Quarz, die Axenebene in die Richtung des Druckes fiel, bei negativen dagegen, z. B. Beryll und Turmalin, senkrecht dazu, d. h. dass in jedem Falle die optische Elasticität durch Druck vergrößert wird. Nach einer Beobachtung von Brauns (1887) ist bei Sylvin die kleinere optische Elasticitätsaxe normal zur Druckrichtung, wenn derselbe normal zu zwei gegenüberliegenden angeschliffenen Granatoederflächen gedrückt wird.

Sehr empfindlich ist nach Klocke eine Platte von Eis, welche schon bei einem Druck zwischen den Fingern senkrecht zur optischen Axe zwei Axen zeigt und sofort beim Nachlassen des Druckes wieder einaxig wird. Bei Quarz, welcher gleichzeitig die Polarisationsebene des Lichtes dreht, fanden Mach und Merten, dass bei einem Druck senkrecht zur Axe zwei optische Axen auftreten, längs deren jeder sich zwei entgegengesetzt schwingende elliptisch polarisirte Strahlen fortpflanzen, welche sich beim Austreten zu einer einzigen elliptischen Schwingung zusammensetzen, deren große Bahnaxe im Sinne des schneller fortschreitenden Strahles gedreht ist. Der Gangunterschied der elliptisch polarisirten Strahlen ist außerdem größer als der der cicularpolarisirten, welche auftreten, wenn der Krystall nicht gedrückt wird.

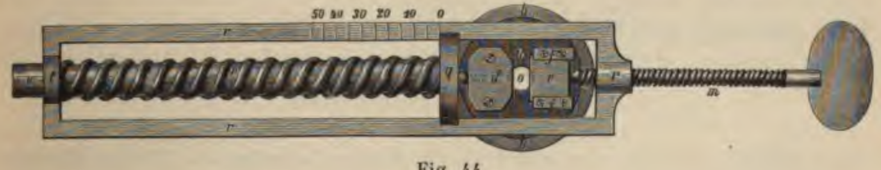


Fig. 44.

Messende Versuche über die Aenderung der optischen Eigenschaften von Krystallen hat in neuerer Zeit Bücking (1883) mit Hülfe eines von ihm ersonnenen kleinen Apparates ausgeführt. Diesen Apparat zeigt Fig. 44. Auf der in der Mitte durchbohrten Messingscheibe b, welche

*) Vgl. Moigno, répertoire d'optique moderne, Paris 1850, I. 283 u. IV. 1593.
**) Ebenda IV. 1594.

auf den Objekttisch des Polarisationsinstrumentes passt, befindet sich eine feste Stahlbacke *d* und eine in der Führung *ff* laufende bewegliche *e*, zwischen welche über der Oeffnung *o* der zu untersuchende Krystall eingeklemmt wird. Der Druck wird hervorgebracht durch eine starke, den cylindrischen Stab *n* umgebende Spiralfeder, welche einerseits gegen den Rahmen *trr*, andererseits gegen die Endplatte *q* des Stabes drückt, die mittelst eines in eine entsprechende Bohrung eingreifenden Stiftes an der festen Backe *d* ein Widerlager findet. Die Schraube *m* überträgt den von der Feder auf den Rahmen *r* übertragenen Druck auf die bewegliche Platte *e* und damit auf den Krystall. Eine empirisch calibrirte Theilung am Rande des Rahmens gestattet den Druck zu messen.

Für zweiaxige Krystalle ergab sich mittelst dieses Apparates, dass auch bei ihnen die optische Elasticität durch Druck vergrößert wird. Wird also ein optisch negativer Krystall senkrecht zur Axenebene gepresst, so nimmt der Axenwinkel zu, bei einem positiven ab. Erfolgt der Druck in der Axenebene, senkrecht zur ersten Mittellinie, so sind die Aenderungen umgekehrt. Man kann also durch Druck in dieser Richtung einen negativ zweiaxigen Krystall in einen einaxigen verwandeln, so lange der Druck anhält, wenigstens für eine bestimmte Farbe.

Ueber das optische Verhalten tordirter Krystalle theilt Bücking (1883) mit: »... Herr Bodewig in Cöln hatte die Güte, mir vor nahezu drei Jahren mitzutheilen, dass er früher gefunden habe, wie Beryllplatten durch Torsion stark zweiaxig werden. Er glaubt, sicherlich mit vollem Recht, dass die anomalen Erscheinungen, welche viele der natürlich vorkommenden, insbesondere eingewachsene Krystalle zeigen, zum Theil durch eine Torsion, welche die Krystalle erlitten haben, hervorgerufen sind.«

c) Aenderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften bei elastischer Deformation.

Ebenso wie die optischen Eigenschaften ändern sich auch verschiedene andere, wenn der betreffende Körper elastischen Deformationen unterworfen wird, doch sind unsere Kenntnisse hierüber sehr dürftig, in Bezug auf homogene Körper sogar kaum nennenswerth, und namentlich lassen sie sich auch nicht entfernt in ähnlicher Weise wie diejenigen bezüglich der optischen Eigenschaften verwerthen, um Schlüsse auf die in einem Körper herrschenden Spannungen zu ziehen. Es gilt dies vorzugsweise von den elektrischen und magnetischen Constanten, worüber man die eingehende Darstellung der vorliegenden Arbeiten in G. Wiedemann's Elektricität nachsehen möge.

In besonders hohem Grade zeigen sich Aenderungen bei der Thermoelektricität, wie zuerst von W. Thomson (1856) gezeigt wurde. Bringt man zwei gleichartige, aber verschieden gespannte Metalle in Contakt und erwärmt, so entsteht immer ein Thermostrom, dessen Richtung und Stärke indess von sehr vielen Umständen abhängt.

2. Plasticität.

a) Elasticitätsgrenze.

Um eine klare Vorstellung über die Natur der Spannungen an einem Punkte eines elastisch deformirten Körpers zu gewinnen, denke man sich durch den betreffenden Punkt eine beliebige Ebene gelegt und längs derselben den Körper durchschnitten. Im Allgemeinen wird hierdurch das Gleichgewicht gestört werden, denn wenn wir selbst absehen von dem Falle, in welchem die Spannungen die beiden Theile des zerschnittenen Körpers von einander wegziehen, wenn wir also annehmen, dass die Spannungen die beiden Theile gegen einander anpressen, so ist dennoch die resultirende Spannung im Allgemeinen nicht senkrecht zu der Schnittebene und die beiden Hälften werden in Folge der in die Richtung der Ebene fallenden Componente der resultirenden Spannung über einander wegzugleiten streben. Legt man nun nach und nach durch den Punkt alle möglichen Schnittebenen, so erhält man für jede eine andere resultirende Spannung und andere Componenten derselben. Stellt man alle diese resultirenden Spannungen als Leitstrahlen von dem Punkte aus dar, so bilden die Endpunkte derselben das schon früher (pag. 50) erwähnte Spannungsellipsoid. Für die Symmetrieebenen desselben sind die Spannungen normal, umgekehrt entspricht einer Spannung in der Richtung einer Axe des Ellipsoids die dazu normale Symmetrieebene als Spannungsebene. Zu jeder beliebigen Spannrichtung ist die entsprechende Spannungsebene die conjugirte Ebene bezüglich eines andern Ellipsoids oder Hyperboloids, dessen Axen mit denen des ersten zusammenfallen*). Zerlegt man nun jede Spannung in eine Componente senkrecht und eine parallel zu der ihr entsprechenden Spannungsebene und lässt letztere sich in alle möglichen Lagen um den betrachteten Punkt drehen, so entspricht einer bestimmten Lage die größte Parallelcomponente oder Schubkraft. Es möge diese für jeden Punkt des Körpers bestimmt sein, so wird ihr Werth für einen Punkt des Körpers

*) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Elasticität, herausgegeben von O. E. Meyer. Leipzig 1885. p. 26 u. ff.

ein maximaler sein. Steigert man die Spannungen immer höher und höher, so dass auch diese maximale Schubkraft entsprechend größer wird, so wird schließlich ein äußerster Werth derselben, die sog. Elasticitätsgrenze, erreicht, über welche hinaus eine Steigerung unmöglich ist, falls die Deformation eine elastische bleiben soll. Wird nämlich dieser äußerste Werth der Schubkraft überschritten, so kommt sie thatsächlich zur Geltung und die beiden durch die ihr entsprechende Spannungsebene geschiedenen Hälften des Körpers beginnen längs der Spannungsebene, allerdings zunächst nur an dem betrachteten Punkte zu gleiten*).

Wird z. B. beim Prägen die einwirkende Kraft constant gehalten, so dringt das Werkzeug in dem Maße, wie die erst erzeugte Reaktion verschwindet, immer weiter ein, indem es stets von Neuem Spannung und Deformation erzeugt. In gleichem Maße wie das Werkzeug eindringt, findet also eine Verdrängung der Körpersubstanz, eine langsame Strömung derselben statt, welche im Princip identisch ist mit dem Fließen einer Flüssigkeit.

Hält man die deformirende Kraft unterhalb der Elasticitätsgrenze, so tritt ein Fließen nicht ein. Es erfolgt unendlich langsam, wenn die Kraft die Elasticitätsgrenze nur unendlich wenig überschreitet und es erfolgt in gleichem Maße immer schneller, je mehr die Differenz zwischen Kraft und Elasticitätsgrenze wächst.

Wenn Gleiten im Körper stattfindet, so nennt man den hierzu nöthigen Betrag der Schubkraft pro Flächeneinheit den inneren Reibungswiderstand (W. Thomson 1865). Derselbe hängt von der Differenz der Geschwindigkeiten der beiden Schichten ab, und zwar ist er (nach Newton) dieser proportional. Diejenige Kraft, welche gerade die Geschwindigkeitsdifferenz 1 erzeugt oder der Widerstand, der sich geltend macht, wenn die Geschwindigkeitsdifferenz zweier im Abstande 1 befindlicher Schichten gerade 1 beträgt, falls nämlich das Gleiten in unendlich vielen parallelen Ebenen stattfindet, heisst »innere Reibung«, »Zähigkeit« oder »Viskosität«.

Bei manchen weichen Substanzen kann, namentlich durch schichtenweise Beimengung verschiedener Farbstoffe, Deformation leicht sichtbar gemacht werden, wie z. B. bei manchen Arbeiten der Zuckerbäcker aus zähem Zucker oder der Glasarbeiter aus zähem Glase sehr gefällig aussehende Figuren in kaleidoskopischer Mannigfaltigkeit erzeugt werden, auf die hier nur verwiesen werden mag.

*) Häufig, z. B. beim Strecken und Stauchen eines Stabes, können die Theilchen gleichzeitig nach zwei symmetrisch liegenden Ebenen gleiten, sie bewegen sich also längs der Mittellinie, d. h. einer Axe des Ellipsoids. Aus diesem Grunde betrachtet man gewöhnlich die dieser Axe parallele Kraft (Zugfestigkeit) anstatt der Schubkraft als maßgebend für die Elasticitätsgrenze und nennt obige Größe Schubfestigkeit.

b) Fliessen der Metalle.

Sogar Metalle und andere sehr feste Substanzen geben bei hinreichend hohem Druck nach und deformiren sich wie Flüssigkeiten, worauf sehr viele technische Arbeiten beruhen. Es hat dies insbesondere Tresca (1865) näher verfolgt. Er brachte in einen sehr kräftig gebauten Cylinder, dessen Boden mit einer oder mehreren Oeffnungen versehen war, Bleischeiben übereinander und ließ auf diese einen sehr starken Druck wirken, der in einzelnen Fällen bis zu 100 000 Kilogramm stieg. Die Metallmasse wurde dann durch die Oeffnungen ganz wie eine teigige Masse herausgepresst, und man konnte durch die Form, welche die Trennungsebenen der einzelnen Schichten angenommen hatten, die Verschiebungen, welche die einzelnen Theilchen erlitten hatten, ganz genau verfolgen. Die Platten erschienen sämmtlich in der Mitte eingedrückt und röhrenartig ausgestülpt. Der aus der Oeffnung austretende Stab bestand aus diesen ineinandergeschobenen röhrenförmigen Ausstülpungen, so dass, abgesehen vom äußersten Ende, auf einem Querschnitte die Trennungsflächen der einzelnen Schichten sich als nahezu gleichweit abstehende concentrische Kreise darstellten, welche mit den Jahresringen auf dem Querschnitte eines Baumstammes überraschende Aehnlichkeit hatten.

Tresca (1884) hat ferner auch die Gestaltsänderungen eines Cylinders und anderer Körper beim Zusammenpressen zwischen zwei Platten untersucht, worauf nur kurz verwiesen werden mag*).

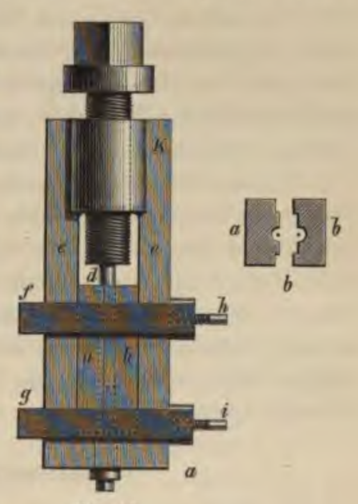


Fig. 45.

Einen einfachen kleinen Apparat verwendet W. Spring, welcher ausreicht, um alle weicheren Metalle zum Fließen zu bringen. Der Cylinder (die Matrize) besteht aus zwei Stahlblöcken *a* und *b* (Fig. 45), welche durch Nuth und Feder mit einander verbunden sind. Die Bohrung besitzt 8 mm Durchmesser. Die in dieser Höhlung befindliche Substanz wird gepresst durch den Kolben *d* und kann unten durch eine enge (etwa 2 mm weite) Oeffnung ausfließen. Die Matrize wird in einen sehr starken Rahmen aus Gussstahl eingesetzt, dessen oberer Theil mit einem Muttergewinde versehen

*) Vgl. auch Tresca in: Comptes rendus **68**, 1197, 1869; **70**, 27, 288, 368, 1870, und: The Engineer **45**, 429.

ist, in welche eine Schraube mit viereckigem Kopf eingeschraubt wird, zu deren Umdrehung ein Schlüssel mit 1,5 m langem Hebelarm dient. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 3 mm und der Druck, welchen man ausüben kann, 20 000 Atm. Zwei Bügel *f* und *g* dienen dazu, die Seitentheile des Stückes *e* gegen die Matrize anzudrücken und so jedem Auseinanderweichen der beiden Hälften vorzubeugen.

Der Apparat kann nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch ziemlich hoher Temperatur der zu deformirenden Substanzen Anwendung finden. Man spannt ihn, nachdem die Substanz eingebracht ist, zwischen zwei Holzbacken in einen Schraubstock, erhitzt mittelst eines gewöhnlichen Brenners, bis ein Stückchen Zinn, welches man auf die Matrize gelegt hat, schmilzt (bei 288°), und giebt dann Druck. Für höhere Temperaturen könnte man statt Zinn Wismuth (261°), Blei (325°) oder Zink (412°) nehmen.

Ist die Geschwindigkeit des Fließens nur gering, so ist die in kurzer Zeit erzeugte Formänderung des Körpers natürlich kaum oder nicht bemerkbar. Sie tritt dagegen um so deutlicher hervor, je mehr die Kraft und damit die Strömungsgeschwindigkeit anwächst. Es kann also hinsichtlich der Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze leicht ein Irrthum eintreten, wenn man nur kurze Zeit beobachtet. Eine länger dauernde Beobachtung andererseits ist bei den meisten Substanzen unzulässig, da die Elasticitätsgrenze sich durch das Fließen erhöht. In Folge dieser störenden Umstände ist es meist nicht möglich, die Elasticitätsgrenze wirklich genau zu bestimmen.

Selbst solche Körper, die gewöhnlich als starre betrachtet werden, wie z. B. das spröde Schusterpech, selbst Gusseisen und Marmorplatten (Hodgkinson 1853) können bei genügend langer Einwirkung relativ schwacher Kräfte bleibende Deformationen erleiden*). Man hat aus diesem Grunde die Frage aufgeworfen, ob denn überhaupt eine Elasticitätsgrenze existire und nicht vielmehr auch die kleinste Kraft bei genügend langer Dauer eine bleibende Deformation erzeuge. Entscheidende Experimente fehlen.

c) Fliessen von Sand und Lehm.

Die meisten experimentellen Arbeiten über dauernde Deformation sind bei sichtbar inhomogenen Substanzen, z. B. Metallen, wie sie im Handel vorkommen, ausgeführt worden. Auch in dieser Beziehung kann

*) Siehe ferner: Kick, das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendungen. Leipzig, Arthur Felix, 1885. Die wichtigsten von Kick gewonnenen Resultate sind: 1) Die Arbeitsgrößen, welche zu übereinstimmender Formänderung zweier geometrisch ähnlicher und materiell gleicher Körper erfordert werden, verhalten sich wie die Volume oder Gewichte der Körper. 2) Die Drucke verhalten sich hierbei wie die correspondirenden Querschnitte oder die Oberflächen der Körper.

man Einwände machen, insofern eine sichtbar inhomogene Substanz sich jedenfalls erheblich anders verhalten wird als eine solche, bei der selbst das stärkste Mikroskop keine Inhomogenität entdecken kann und namentlich wie ein homogener einheitlicher Krystall.

In wie weit die Inhomogenität von Einfluss ist auf den Verlauf der Strömungslinien, kann man leicht aus Versuchen mit teigartigen und erdigen Substanzen erkennen, so z. B. bei gewöhnlichem Mehlteig, welchen man alternirend aus weißen und durch Zusatz von Ultramarin oder einer andern Farbe blau gemachten Schichten zusammensetzt. Mit der Zeit erhärtet der Teig, so dass man ihn dann leicht ohne weitere Deformation zerschneiden kann. Auch Gypsbrei würde sich in dieser Weise gebrauchen lassen. Besonders eingehend wurde nasser Thon untersucht. In dieser Art hat schon Sir James Hall (1813) Versuche über das Stauchen von gepressten Thonplatten ausgeführt, später v. Obermayer, Versuche über den Ausfluss plastischen Thones (1868) und Kick (1877) über Deformation verschiedener Körper. Interessant sind auch Versuche von Favre (1853), welcher den Thon auf eine ausgedehnte Kautschukplatte brachte und dann die Kautschukplatte zusammenschrumpfen ließ. »Die Formen, welche der Thon in diesen Versuchen annimmt, sind vollständig diejenigen der Berge*). Ihre Prüfung bestätigt die Richtigkeit der Ansichten von de Saussure und Elie de Beaumont über die Stauchungen und seitlichen Zusammenquetschungen. Viel stärkere Stauchungen als die, welche ich hervorgebracht, sind in Gebieten von großer Ausdehnung beobachtet worden; und da sie die Folge sind von der Abkühlung unserer Erde und der Abnahme des Erdradius während der verschiedenen Perioden der Erdgeschichte, so kann man aus ihrer Größe und ihrer Vielfältigkeit schließen, dass dieser Radius eine Verkürzung erlitten, die man zwar nicht genau angeben kann, deren Bedeutung man aber bis jetzt vielleicht nicht begriffen hat.« (Naturforscher, 1878, p. 228.)

Marangoni (1879) theilt die Körper nach ihrem Verhalten beim Zerschneiden durch einen angespannten Draht in zwei Classen ein, von denen sich die ersten mit einem Draht ganz wie Eis zerschneiden lassen; dahin gehören plastischer Thon, frische Seife, Kampher und schwarzes Pech. Die anderen dagegen erzeugen zwei Lamellen zu beiden Seiten des schneidenden Drahtes, die dann aus dem Spalt heraustreten, sich auszacken und biegen, so dass sie zierlichen Blättern ähnlich werden. Dahin gehören gelbes Wachs, Paraffin, Talg, Stearin u. s. w.

Von besonderem Interesse sind (zum Theil unveröffentlichte) Versuche von Forchheimer über die Deformation von Lehm, nassem und trocke-

*) Siehe auch A. Heim, Untersuchungen über den Mechanismus der Gebirgsbildung. Basel, Schwabe, 1878, und Fr. Pfaff, der Mechanismus der Gebirgsbildung. Heidelberg, Winter, 1880.

nem Sand. In den Figuren 46, 47, 48 sind diese drei Fälle dargestellt unter der speziellen Annahme, dass die plastische Substanz eine horizontale Schicht bilde und von der Seite her ein Körper mit vertikaler Seitenfläche gegen die plastische Masse vorgeschoben werde. Man sieht, wie bei Thon die Deformation in stetigen Linien verläuft, wie bei homogenen Körpern (Pech, Zucker etc.), während sowohl bei nassem wie bei trockenem Sand eigenthümliche Knickungen und Unstetigkeiten auftreten.

Um die Aenderung der Lage der Schichtungen nach der Verschiebung zu erkennen, zu welchem Zwecke ein Durchschnitt durch die Sandmasse hergestellt werden musste, wandte Forchheimer ein sinnreiches Verfahren an, welches dem Zwecke vollkommen genügte. Nach stattgehabter Deformation wurde nämlich die ganze Sandmasse (nach vorherigem Aufschütten einer Schutzschicht) mit heißem geschmolzenen Paraffin durchtränkt und dann bis zum Erstarren und völligen Erkalten des Paraffins sich selbst überlassen. Nun konnte sie leicht in beliebiger Richtung zerschnitten und in Bezug auf ihre innere Struktur untersucht werden.

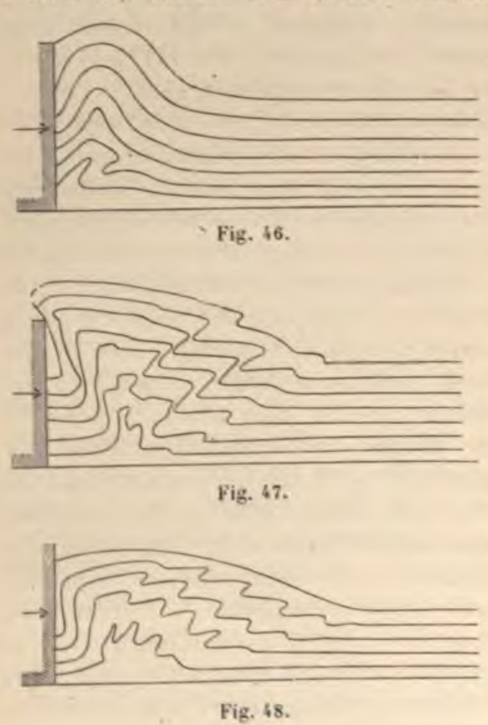


Fig. 46.

Fig. 47.

Fig. 48.

Aehnlich den früheren erwähnten Versuchen über das Fließen fester Körper hat schon Tresca (1865) Versuche über das Fließen von Sand ausgeführt und dabei constatirt, dass auch dieser schon unter dem Einflusse seines eigenen Gewichtes zum Fließen kommen kann, ähnlich wie feste Körper, dass nämlich beim Ausfluss durch eine Oeffnung im Boden eines Gefäßes die früher horizontalen Schichten sich in langgestreckte, parallele, cylindrische oder kegelförmige Flächen verwandeln. (Vergl. auch Tresca, Comptes rendus 1864, 1865, 1867, 1868.)

Nach obiger Methode hat auch Forchheimer (1883) eine sehr eingehende Untersuchung der Bewegung des Sandes beim Fließen mit besonderer Berücksichtigung der für die Praxis wichtigen Fälle ausgeführt. Nachstehend gebe ich einige der Figuren aus dessen Arbeit wieder. Fig. 49 zeigt die Verschiebung von ursprünglich horizontalen Schichten von weißem

und rothem Sand beim Wegziehen der rechtsgelegenen Seitenwand. Es tritt, wie man sieht, Gleiten des Sandes längs einer ebenen, durch die punktirte Linie angedeuteten Gleitfläche ein, deren Richtung nach den Versuchsresultaten sich sehr einfach bestimmen lässt. Der Neigungswinkel derselben gegen die Horizontalebene ist nämlich gleich oder nur wenig kleiner als $\frac{\varphi + 90^\circ}{2}$, wobei φ den sog. Reibungswinkel oder »Neigungswinkel der natürlichen Böschung« bezeichnet, d. h. den Winkel, unter welchem sich ausgeschütteter Sand von selbst einstellt, da die Sandkörnchen aufhören die Böschung herunterzurollen, sobald die Neigung derselben solchen Werth erreicht hat, dass die Reibungswiderstände das Gleiten unmöglich machen. Bei dem von Forchheimer verwendeten Sand war $\varphi = 33^\circ\,40'$, bei Bleischrot (Vogeldunst) $26^\circ\,0'$, bei Goldstreusand $42^\circ\,50'$.*)

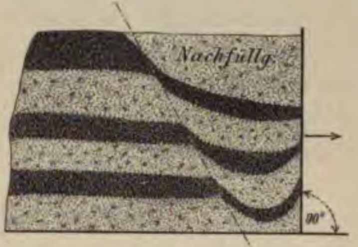


Fig. 49.

Anders verhielt es sich, wenn die Verschiebungsrichtung nicht horizontal, sondern abwärts geneigt war. Die Gleitfläche richtete sich dann mehr und mehr auf und wurde bei senkrechter Verschiebung abwärts ebenfalls senkrecht, d. h. der Wand parallel. Dieses kommt auch deutlich zur Geltung beim Ausfluss des Sandes aus einer Oeffnung, wie dies Fig. 50 darstellt.

War die Wand des mit Sand gefüllten Kastens nicht wie bei Fig. 49 senkrecht, sondern nach innen geneigt, so zeigte sich ebenfalls wieder deutlich das Gesetz, dass der Neigungswinkel der Gleitfläche $= \frac{\varphi + 90^\circ}{2}$, d. h. die Gleitfläche halbirt den Winkel zwischen der Wand und einer durch den Wandfuß unter der Neigung der natürlichen Böschung gelegten Ebene. Wurde dagegen eine vertikale Wand nach innen verschoben, so ergab sich das Gesetz: »Bei horizontaler Oberfläche und vertikaler Wand bildet sich bei einer rückwärts unbegrenzten Sandmasse eine



Fig. 50.

*) Eigentlich müsste der Coefficient der inneren Reibung hier in Betracht gezogen werden, der vermuthlich auch vom Drucke, d. h. von der Tiefe der betrachteten Stelle unter der Oberfläche des Sandes abhängt.

ebene Gleitfläche, welche unter einem größeren Winkel als $\frac{1}{2}(90^\circ - \varphi)$ ansteigt und nicht durch den Fuß der Wand geht. Bei rückwärtiger Begrenzung wird die Gleitfläche um so steiler, je geringer die Entfernung zwischen der Rückwand und Vorderwand ist.«

»Bei der Verschiebung wellt sich der an der Wand anstoßende Theil der Oberfläche. Bei größerer Verschiebung entstehen mehrere zum Theil gekrümmte Gleitflächen, die Oberfläche wölbt sich etwas stärker, ohne auffallende Erscheinungen zu zeigen; im Innern hingegen bilden sich Verwerfungen, wie sie bisher nur bei cohärirenden Körpern, die einem großen Drucke ausgesetzt sind, bekannt waren, und es soll die Aehnlichkeit dieser in kleinem Maßstabe beobachteten Vorgänge mit den Schichtenknickungen, wie sie die Gebirge in großen Dimensionen zeigen, besonders hervorgehoben werden.« *)

d) Gleitflächen.

Ueber die bleibende Deformation krystallinischer Körper sind namentlich bei Eis Versuche ausgeführt worden.

Schon ältere Beobachtungen von Matthews, Bianconi, Reusch (1864 und 1867), Hagenbach (Verh. d. naturf. Ges. z. Basel I, 11) u. A. haben gezeigt, dass eine bleibende Biegung von Eisstäben möglich ist und Hagenbach hat namentlich noch durch optische Prüfung nachgewiesen, dass der benutzte Eisstab wirklich ein einheitlicher homogener Krystall war, so dass es sich also nicht etwa um gegenseitige Verschiebung der Theile eines Aggregats von Eiskrystallen handeln kann. Besonders eingehend hat sich in neuester Zeit K. R. Koch (1885) mit dieser Frage befasst. Derselbe schreibt:

»Die ersten Versuche lieferten ein negatives Resultat. Ich verkleinerte alsdann den Radius des Cylinders auf 1 cm und beobachtete dann wirklich bei einem in der Richtung der Cylinderaxe wirkenden Drucke von 5 kg pro qcm bei Temperaturen zwischen — 14° bis — 20° C. eine von Stunde zu Stunde zu verfolgende Abnahme der Höhe des Cylinders. Zur Beobachtung diente ein auf drei Spitzen ruhendes Fernrohr; zwei Spitzen $\alpha_1 \alpha_2$ standen auf einer festen Unterlage in einer in Glas geritzten Linie, die dritte Spitze β ruhte auf der oberen Platte, an welche die Gewichte angriffen, mit denen der Eiscylinder gepresst

*) Vergl. auch: Forchheimer, Ztschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. 1882, **34,** 111 und 1883, **35,** 103, und ferner: Salomon, Ztschr. d. Ver. d. Ing. 1886, **30,** II, 998. Eine mit äußerster Sorgfalt und Vollständigkeit durchgeführte Darstellung der Lage der Gleitflächen bei verschieden geformten Erdmassen findet man in A. v. Kaven, Anwendungen der Theorie der Böschungen, Atlas, Leipzig, Baumgärtner. 1885.

wurde. Das Fernrohr des Fühlhebels (parallel dem von β auf $\alpha_1 \alpha_2$ gefällten Lothe) war auf eine 20 m entfernte senkrechte Skala gerichtet. Ein auf dieselbe Skala gerichtetes Versicherungsfernrohr gestattete, die Unbeweglichkeit der Unterlage zu kontrolliren. Nimmt jetzt die Höhe des Cylinders ab, so sinkt die Spitze β des Fühlhebels; es erscheint ein anderer Theilstrich der Skala im Fadenkreuz. Aus der Differenz der Ablesungen an der Skala, der Entfernung derselben von der Drehungsaxe des Fühlhebels der auf das Glas geritzten Linie und der Länge des Fühlhebels lässt sich dann in einfacher Weise der Werth finden, um welchen die Höhe des Cylinders abgenommen hat.« Die Abnahme betrug pro Stunde

bei $-5,7^\circ = 0,0009$ mm
bei $-2,5^\circ = 0,047$ mm
bei $-0,9^\circ = 0,126$ mm.

Man sieht hieraus, dass die Plasticität des Eises mit Annäherung der Temperatur an den Nullpunkt bedeutend zunimmt, wie dies schon Pfaff (1875) aus seinen Versuchen gefolgert hatte.

In neuester Zeit stellte auch Main (1887) Versuche über die Plasticität des Eises bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt an. Eisstäbe, deren Enden in Metallfassungen eingefroren waren, wurden mehrere Tage hindurch im belasteten Zustande aufgehängt und von Zeit zu Zeit die eintretende Streckung gemessen. War die Temperatur nicht sehr niedrig, so erfolgte die Streckung continuirlich so rasch, dass sie von Stunde zu Stunde bestimmt werden konnte.

Andere plastische Krystalle, die sich leider nicht in großen Exemplaren erhalten lassen, sind z. B. die über 36° krystallisirende Modifikation des salpetersauren Ammoniaks, Nadeln von Coffeïn, die Krystalle der meisten Metalle. Würde man aus einer solchen krystallinischen Masse eine Kugel formen und sie zwischen zwei Platten pressen, so würde sie sich allmählich in eine nahezu kreisrunde Scheibe verwandeln.

Die bleibende Deformation der Körper wurde darauf zurückgeführt, dass ein Gleiten der Theilchen nach derjenigen Ebene stattfindet, längs welcher die Schubkraft den größten Werth besitzt, ferner wurden Krystalle als homogene Körper definirt, deren Eigenschaften zwar an jedem Punkte gleich, aber nach verschiedenen Richtungen verschieden sind. Hiernach scheint es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Gleiten der Körpertheilchen nach verschiedenen Richtungen bei einem Krystall verschiedene Schubkräfte erfordern wird, so dass für eine (event. mehrere) Ebene die zum Gleiten nöthige Schubkraft, d. h. die Elasticitätsgrenze ein Minimum sein wird.

Bei Krystallen würde also die Ebene, längs welcher das Gleiten stattfindet, im Allgemeinen nicht gerade diejenige sein, welche der

maximalen Schubkraft entspricht, sondern eine oder die andere Richtung würde stets bevorzugt erscheinen.

Ein kugelförmiger Krystall zwischen Platten gepresst, würde sich also etwa in der in Fig. 51 gezeichneten Weise deformiren. Dass dies wirklich der Fall ist, lehren die Versuche über »Gleitflächen« bei Krystallen, welche zuerst Reusch (1867) beobachtete.

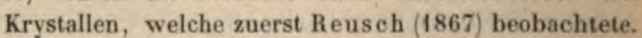




Fig. 51.

Reusch komprimirte Säulchen von klarem Steinsalz. »Bei gesteigertem Druck erhalten die Säulenflächen eine oberflächliche Streifung senkrecht zur Druckrichtung; sie krümmen sich, oft entstehen Spalten, und wenn man die Säule vor und nach dem Pressen misst, ergiebt sich eine bleibende Zusammendrückung, welche 5 bis 8 % der ursprünglichen Länge betragen kann. Die außerordentliche Compressibilität und Deformirbarkeit des Steinsalzes scheint einzig mit Verschiebungen längs den Granatoederflächen zusammenzuhängen. Eine weitere Untersuchung speziell bei Steinsalz verdanken wir Sohncke (1869). Coromilas (1877) hat die Schubkraft bestimmt, welche nöthig ist, um das Gleiten bei Steinsalz längs der Dodekaederfläche, welche hier Gleitfläche ist, eben noch hervorzurufen und hat dieselbe für 1 mm Querschnitt zu 646 g bestimmt. Es wurden dabei jeweils so viel Gewichte angebracht, bis ein Sprung sich zeigte, der dann stets einer zwar etwas gekrümmten, aber glänzenden Dodekaederfläche entsprach. Welches minimale Gewicht ein Gleiten noch hervorzurufen vermag, ist nicht bekannt und vermuthlich auch nicht bestimmbar, denn es wäre denkbar, dass ein sehr kleines Gewicht, wenn es hinreichend lange z. B. 1000 Jahre lang einwirkt, noch eine merkliche Verschiebung hervorruft, während bei der kurzen Zeit, die Laboratoriumsversuche beanspruchen können, ein Gleiten nicht zu bemerken ist.

M. Bauer (1882) hat hübsche Versuche über die Gleitflächen von Bleiglanz ausgeführt. Auf eine Gummiplatte wurde ein nicht ganz 5 mm dickes Spaltungsstückchen von Bleiglanz gelegt und auf dasselbe mittelst eines abgerundeten Stahlstifts ein Druck ausgeübt. Es entstand eine Vertiefung, welche genau die Form des abgerundeten Endes des Stahlstifts wiedergab. Zuweilen war dieser kreisförmige Abdruck des Stempels umgeben von einer vierflächigen Vertiefung, die zu den Seiten des Bleiglanzstückchens über Eck gestellt ist. Auf der unteren Seite des Blättchens zeigte sich eine dieser Vertiefung entsprechende flach pyramidale Erhöhung. Wurde das Bleiglanzstückchen gespalten, so zeigte sich, dass die Veränderung in allen Schichten dieselbe war. Alle zeigten sich oben entsprechend vertieft, unten entsprechend erhöht. Wurde, was nicht ganz leicht war, das Bleiglanzstückchen in einer durch die Spitzen der Pyramiden gehenden Vertikalebene gespalten, so fand sich

zwischen oben und unten in der Mitte eine ganz glatte Zone, umgeben zu beiden Seiten von einer schmalen, ziemlich scharf abgegrenzten und horizontal gestreiften Zone, die sich genau bis zu den Anfängen der oberen und unteren Pyramide erstreckte. Im Uebrigen hatte die Bruchfläche normale Beschaffenheit. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Gleitflächen bei Bleiglanz ebenso wie bei Steinsalz Dodekaederflächen sind.

Auch O. Mügge (1886) hat die Deformation von Bleiglanz untersucht und zwar in der Weise, dass er würfelförmige Krystalle in das Innere eines Zinnklotzes einbrachte und diesen im Schraubstock oder durch Hämmern stark deformirte. »Bleiglanzwürfel, bei welchen vor der Pressung der Winkel zweier Spaltflächen kaum um 1° von 90° abwich, erschienen nachher Rhomboedern von 110°—120° Polkantenwinkel ähnlich; und zwar war dies nicht etwa dadurch bewirkt, dass viele kleine Würfelchen in nicht mehr ganz paralleler Lagerung sich gruppirten, sondern durch Aenderung des Spaltungswinkels aller einzelnen Theile; so dass also die Spaltungsflächen an verschiedenen Theilen des gepressten Stückes noch ziemlich gleichzeitig einspiegelten. In anderen Fällen war eine erdig mulmige, aber noch ziemlich stark zusammenhängende Masse entstanden, in der ebenfalls die Spaltflächen noch zugleich reflektirten; in noch anderen erschienen die Spaltflächen gefältelt parallel einer anderen Würfelfläche und namentlich oft stark windschief verbogen.«

Gleitflächen sind ferner untersucht worden bei Gyps, Antimonglanz, Wismuthglanz, Auripigment und Cyanit von O. Mügge (1883). Wird ein nach der c'-Axe säulenförmig entwickelter Krystall von sog. »weichem« Gyps mit einer Fläche $\infty \mathcal{R} \infty$ quer über ein gerundetes Holzstäbchen gelegt und beiderseits mit dem Finger gedrückt, so schmiegt sich der mittlere aufliegende Theil der Wölbung des Holzstäbchens an, ohne dass die beiden Enden in eine winkelige Lage zu einander kommen, wie es bei einem Holz- oder Metallstäbchen der Fall wäre. Es findet hierbei ein Gleiten der Theilchen längs der Fläche $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ statt. Bei Antimonglanz, Wismuthglanz, Auripigment und Cyanit ist die Basis Gleitfläche. Am besten zeigt die Erscheinung unter den letzteren der Antimonglanz, bei den übrigen findet weit leichter Knickung statt.

e) Zwillingsbildung durch Druck.

Eine höchst auffällige von Reusch (1867) entdeckte Erscheinung ist die, dass in manchen Fällen das Gleiten des Stoffes, wenn es überhaupt eingetreten ist, sich unaufhaltsam fortsetzt, bis eine zweite Gleichgewichtslage erreicht wird, gerade so, als ob es sich nicht um eine einfache Schiebung, sondern um ein Rollen polyedrischer Theilchen zwischen

ebenen Platten handelte, die um eine ihrer Kanten umkippen und wieder zur Ruhe kommen, sobald sie wieder mit den Flächen den Platten anliegen. Eine Krystallkugel würde dabei die in Fig. 52 bezeichnete Form annehmen. Man könnte sich auch die Materie aus kleinen regelmäßigen, durch Spiralfedern verbundenen Körperchen bestehend denken, bei welchen zwei verschiedenartige stabile Gruppirungen möglich sind, derart, dass das System bei Einwirkung einer genügenden Kraft plötzlich aus der einen Configuration in die andere einspringt, wobei also kein Rollen, sondern nur eine Schiebung eintritt.

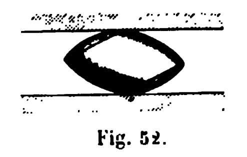


Fig. 52.

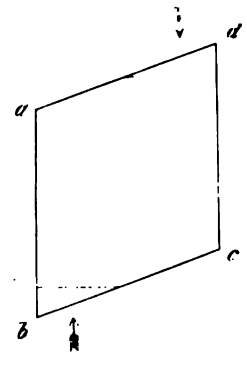


Fig. 53.

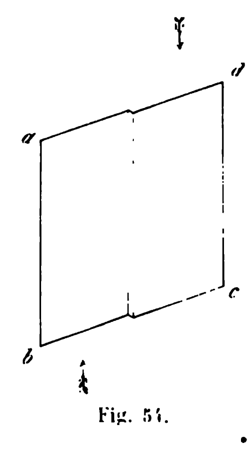


Fig. 54.

Fig. 55.

Die Versuche von **Reusch**, an welche sich spätere Versuche von G. **Rose** und **Baumhauer** anschließen, beziehen sich auf die Deformation von Kalkspath, bei welchem bereits **Pfaff** (1859) eigenthümliche Aenderungen der optischen Eigenschaften constatirt hatte. Werden an ein Spaltungsrhomboeder von Kalkspath, wie Fig. 53 im Durchschnitt zeigt, zwei Flächen entlang der punktirten Linien bei *d* und *b* angeschliffen und der Krystall in der Richtung der Pfeile auf diese Flächen gepresst, so entstehen bald die ganze Masse durchsetzende Zwillingslamellen (nach $-\frac{1}{2}R$), wie deren eine in Fig. 54 dargestellt ist.

Reusch (1867) bemerkt noch: »Einmal habe ich beobachtet, dass ein Durchgang, der eben anfing sichtbar zu werden, beim Nachlassen der Presse spurlos wieder verschwand.«

Baumhauer führt den Versuch derart aus, dass er ein kleines prismatisches Spaltungsstück mit der stumpfen Kante auf eine Unterlage legt und nun in die obere Kante bei *a*, Fig. 55, die Schneide eines Messers eindrückt. Der rechte obere Theil des Krystalls verschiebt sich dann, wie die Figur zeigt, so dass die Ecke *fgce* über die frühere Endfläche hervortritt.

Sehr eingehende Versuche hat auch **Brezina** (1880) ausgeführt mit dem überraschenden Resultat, dass nicht, wie man etwa hätte denken können, die durch die Umlagerung entstandenen Flächen unvollkommen eben, rauh oder mehr oder weniger stark gekrümmt seien, sondern dass

sie vollkommen ebenso großen Grad der Flächenspiegelung zeigen, wie die ursprünglichen Flächen. Flächen, die vorher das feine Fadenkreuz des Fernrohrs (aus Spinnefäden) deutlich reflektirten, gaben auch nach der Umlagerung durchaus reine Bilder von genau derselben Beschaffenheit wie vorher. Häufig entsteht während der Umlagerung eine der Flächen des stumpfen Rhomboeders $-\frac{1}{2}R$, welche die Stellung des hexagonalen Prismas $\infty P2$ annimmt und in beiden Fällen die Kante zweier Rhomboederflächen, vorher die stumpfe, nachher die scharfe gerade abstumpft. Zuweilen lässt sich auch die umgelagerte Partie längs der Zwillingsebene, welche Gleitfläche ist, fortschieben. Einige weitere Beobachtungen dieser Art hat O. Mügge (1883) gemacht.

O. Mügge (1884) vermuthet aus geometrischen Gründen, weil nämlich die beiden Individuen eines durch Druck entstandenen Zwillings im allgemeinen der äußeren Form nach einander nicht symmetrisch sein werden, wie durch Rechnung näher zu ermitteln ist, dass noch eine erhebliche Anzahl anderer Stoffe, z. B. Korund, Eisenglanz etc. existirt, bei welchen Zwillingsbildung durch Druck möglich ist. Die wirkliche Ausführung des Versuchs bei solchen Substanzen, die in unsymmetrischen Zwillingen vorkommen, ist indess nicht in allen Fällen gelungen. Als Grund des Misslingens vermuthet Mügge theils die Ungunst des Materials, theils die Größe des nöthigen Druckes, die nur dann erreicht werden kann, wenn der Krystall ringsum von einem widerstandsfähigen Medium umgeben ist. Dass unsymmetrische Zwillingsbildungen auch bei solchen Mineralien vorkommen, bei denen die Einwirkung eines größeren Druckes ausgeschlossen ist, glaubt Mügge dadurch erklären zu können, dass ein schwacher Druck während der Bildung der Krystalle einwirkte.

Die Substanzen, bei welchen der Versuch der künstlichen Zwillingsbildung von Erfolg begleitet war, sind Wismuth, Antimon, Diopsid und Anhydrid. »Beim Wismuth genügt meistens ein Schlag auf die Polkante des Rhomboeders, um parallel der horizontalen Diagonale der anliegenden Flächen verlaufende Zwillingslamellen hervortreten zu lassen; diese sind indessen so fein, dass sie nur mit starker Lupe gut zu sehen sind, Messungen auch nicht möglich waren. Auf der Endfläche werden sie deutlicher, wenn man einen unten abgeplatteten Eisenstift auf eine (vorher von Lamellen fast oder ganz freie) Stelle derselben presst. Es entsteht eine Figur, ähnlich der Druck- und Schlagfigur des Glimmers, indessen viel kleiner; dass diese Streifen aber nicht nur Fältelungen der Endfläche sind, geht daraus hervor, dass die parallel verlaufenden sämmtlich gleichzeitig einspiegeln und stets im Sinne eines negativen Rhomboeders gegen die Basis des Hauptkrystalls neigen.« ....

Beim Antimon sind die Erscheinungen ganz analog, nur sind die Zwillingslamellen noch feiner, so dass sie keine Messung gestatten. Um

bei Diopsid Zwillingslamellen zu erzeugen, wurde ein schon von Daubrée und auch von Kick angewandtes Verfahren eingeschlagen, nämlich Einbettung des Krystalls in eine zähe Masse, welches ermöglicht ohne Zersplitterung oder Verdrückung des Krystalls sehr beträchtliche Drucke anzuwenden. Es wurde in eine schwach konische Gypsform bis auf halbe Höhe Blei eingegossen, in dieses der Krystall mit einer Pincette so lange eingetaucht, bis das Blei nahezu erstarrt war, und nun die Form ganz vollgefüllt. So wurde ein 15 mm hoher, 20 mm breiter Bleicylinder erhalten, in dessen Mitte der etwa 3—6 mm lange Krystall dicht anschließend eingelagert war. Durch Pressen in einem starken Schraubstock wurde alsdann ein Druck von mindestens 500 Atm. ausgeübt und so lange angehalten, bis der Bleicylinder etwa auf halbe Höhe zusammengedrückt war. Durch Schmelzen des Bleies wurde der Krystall schließlich wieder isolirt. Durch sorgfältige optische Prüfung wurden die zu verwendenden Krystalle vor dem Versuch auf Abwesenheit von Zwillingslamellen geprüft. (Ob auch constatirt wurde, dass die Krystalle nicht etwa durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkte des Bleies Zwillingslamellen erhielten, was darauf hinweisen würde, dass es sich um einen Fall von physikalischer Isomerie handle, ist nicht angegeben.) Das Ergebnis war ein sehr schwankendes. Zuweilen konnte ein Krystall dreimal gepresst werden, ohne die geringste Veränderung zu zeigen, zuweilen war der Krystall bei nur schwacher Pressung »fast wie zermalmt«.

Es gelang übrigens dem Verf., die Zwillingslamellen des Diopsid noch auf zwei andere Arten zu erhalten, nämlich durch Pressen in einer gewöhnlichen Krystallpresse, wenn die Krystalle so eingebracht wurden, dass der Druck etwas schräg zur Vertikalaxe wirkte und dadurch, dass er Krystalle mit einer Fläche $\infty\bar{P}\infty$ (100) auf eine Unterlage von Carton legte und nun den Rücken eines Messers in der Richtung der Orthoaxe fest gegen den Krystall presste. Die Versuche gelangen übrigens weit schwieriger als bei Kalkspath, neun von zehn blieben ohne Ergebnis.

Anhydrit-Spaltungsstücke auf gleiche Art behandelt, erhielten eine deutliche Fältelung auf $\infty\bar{P}\infty$ (100) parallel der Kante von $\infty\breve{P}\infty$ (010).

Schließt man nach J. Lehmann (1886) einen klaren Kalkspathkrystall in Metall ein und bearbeitet dieses mit dem Hammer, so wird der Krystall zwar deformirt, behält aber seinen Zusammenhang. Er erscheint schließlich schneeweiß und ist von zahlreichen Zwillingslamellen durchzogen, ähnlich wie manche natürlich vorkommenden Kalkspathe, die wahrscheinlich ebenfalls starkem Druck ausgesetzt gewesen waren.

Sjögren beobachtete das Auftreten von Zwillingslamellen auch beim Biegen von Graphitblättchen. Hierbei treten jeweils auf der concaven Seite Streifen auf, sowohl beim Biegen nach der einen wie der andern Seite. W. C. Brögger fand ähnliche Streifen auch bei Molybdänglanz.

Nach Liebisch (1887) haben alle sicher beobachteten Fälle künstlicher Zwillingsbildung (Kalkspath, Eisenglanz, Korund, Antimon, Wismuth, Anhydrid und Diopsid) das mit einander gemein, dass die Zwillingsebene auf einer krystallographischen Symmetrieebene senkrecht steht und gleichzeitig einer Symmetrieebene parallel läuft, eine Eigenschaft, die gestattet, die Natur der stattfindenden Deformationen vollständig zu bestimmen. Bereits O. Mügge (1886) hatte versucht, diese Deformationen näher zu charakterisiren und glaubte dies dadurch ermöglichen zu können, dass er diejenige »Grundform« oder »Grundzone« aufsuchte, deren Indices durch die Deformation nicht geändert wurden, ein Verfahren, welches aber nicht zu einem klaren Ergebnisse führte, da, wie Liebisch bemerkt, zwei durchaus verschiedene Arten von Flächenrichtungen, jene in denen keine Verzerrung stattfindet und andere, in denen die Deformation eine Verzerrung bewirkt, in der Grundform und der Grundzone vereinigt blieben.

Nach Liebisch ist charakteristisch für diese Deformationen, dass »zwei und nur zwei Schaaren paralleler Ebenen existiren, welche von Verzerrungen frei bleiben«, und dass außerdem »zwei ausgezeichnete Zonen existiren, von der Beschaffenheit, dass jede ihrer Flächen durch die Deformation in eine gleichberechtigte Fläche übergeführt wird, nämlich in eine Fläche derselben einfachen Krystallform, der sie im ursprünglichen Zustande des Krystalls angehörte«. »Diese Zonen sind bestimmt durch jene beiden Ebenen und die zu ihnen senkrechte Symmetrieebene; alle übrigen Krystallflächen ändern in Folge der Deformation ihre krystallographische Bedeutung.«

Denkt man sich in dem Krystall vor der Deformation eine Kugel construirt, so geht diese durch die Deformation in ein Ellipsoid über. Die beiden Kreisschnitte dieses Ellipsoids sind die Ebenen, in welchen keine Verzerrung erfolgt. Eine derselben ist die Gleitfläche, längs welcher sich die Theilchen während der Deformation verschieben. Die Schnittlinie der beiden Kreisschnitte ist die mittlere Axe des Ellipsoids, die anderen beiden Axen halbiren die Winkel zwischen den Kreisschnitten. Speziell für Diopsid ist die eine Kreisschnittebene, welche zugleich Gleitfläche ist, $c = (091)$, die andere $a = (100)$. Die beiden ausgezeichneten Zonen sind die der Klinoaxe und die der Vertikalaxe. Die Klinodomen und vertikalen Prismen behalten also ihre Symbole.

Bei Kalkspath sind die Kreisschnitte $(01\bar{1}2)$ und $(0\bar{1}\bar{1}1)$, davon die erstere Gleitfläche. Das Spaltungsrhomboeder ist die einzige einfache Krystallform, welche durch die Deformation keine Aenderung der krystallographischen Bedeutung ihrer Flächen erfährt. Auch die Flächen von $-\frac{1}{2}R$, $\infty P2$, $-2R$ und $0R$ werden wieder in Flächen dieser Formen übergeführt.

Beim Eisenglanz ist Gleitfläche (0111), zweiter Kreisschnitt ($0\bar{1}\bar{1}2$). Im Uebrigen gilt das nämliche wie bei Kalkspath. G. Tschermak (1880) war der Ansicht, dass die Deformation von einer Drehung der kleinsten Theile begleitet sei. Liebisch macht darauf aufmerksam, dass diese Annahme nicht begründet ist, dass vielmehr nur eine »einfache Schiebung«*) eintritt, deren Richtung gegeben ist durch die Schnittgerade der Gleitfläche und der zu ihr senkrechten Symmetrieebene, der Ebene der Schiebung.

Bereits oben wurde der Versuche von O. Mügge über das Biegen von Gypskrystallen Erwähnung gethan. Später fand O. Mügge (1886), dass seine frühere geäußerte Ansicht (1883) unzulässig sei.

»Optische Beobachtungen haben dazu geführt, eine derartige Bewegung (Zwillingsbildung) entgegen der früher darüber geäußerten Ansicht (1883) für die Biegung des Gypses nach $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ (130) anzunehmen. Man beobachtet nämlich an Präparaten, an welchen vorher die Fläche des muschligen Bruches $\infty\bar{P}\infty$ dargestellt ist, dass die Auslöschung auf dieser Fläche nach der Verbiegung stets der Tangente an die Krümmungscurve (Fig. 56) parallel geht. Wenn die früher angenommene in Fig. 8 links gezeichnete Bewegung stattgefunden hätte, müsste die Auslöschung gar keine Aenderung erleiden. Durch den letzteren Umstand, dass die optischen Elasticitätsaxen ihre Lage nur proportional der äußeren Form ändern, kennzeichnet sich diese Bewegung gegenüber den Zwillingsumlagerungen zugleich als eine weit mehr äußerliche. Uebrigens wurden Sprünge, welche gestatten würden, die ganze Bewegung als bloße vielfache Knickung aufzufasssen, auch unter dem Mikroskop nicht beobachtet.«

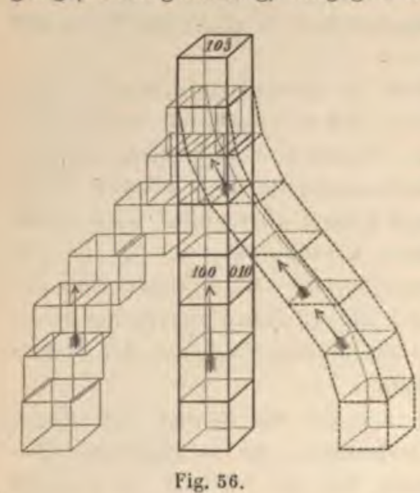


Fig. 56.

f) Stoffänderung durch Deformation.

Eine durch Druck entstandene Zwillingslamelle in Kalkspath hat genau dieselben Eigenschaften, wie die nicht umgewandelte Masse, ist somit als stofflich damit identisch zu betrachten. Anders verhält sich dies bei einigen Umlagerungserscheinungen, die äußerlich mit der künst-

*) Thomson und Tait, theoret. Physik. Braunschweig 1871. I, 118.

lichen Zwillingsbildung große Aehnlichkeit haben, wobei indess die Deformation von einer ganz durchgreifenden Aenderung der physikalischen, vielleicht auch der chemischen Eigenschaften verbunden ist. Es ändert sich nicht nur das optische Verhalten, das Krystallsystem und die Farbe, sondern auch die Dichte, die Löslichkeit u. s. w. Bis jetzt fehlt allerdings der Nachweis, dass ein Druck im Sinne der Verschiebung dieselbe einleitet, es kann nur gezeigt werden, dass wenn der Krystall überhaupt gedrückt oder gezerrt wird, die Umlagerung eintritt, und gewöhnlich findet sie ganz spontan statt, kurz nachdem die Krystalle entstanden sind.

I. Protocatechusäure.

Aus der heißen wässerigen (zweckmäßig etwas mit Phenol versetzten) Lösung scheiden sich beim Erkalten im einfachsten Falle prismatische (asymmetrische) Krystalle mit fast gerader Endfläche aus (Fig. 57ᵃ). Während der Abkühlung sieht man plötzlich an den Enden oder

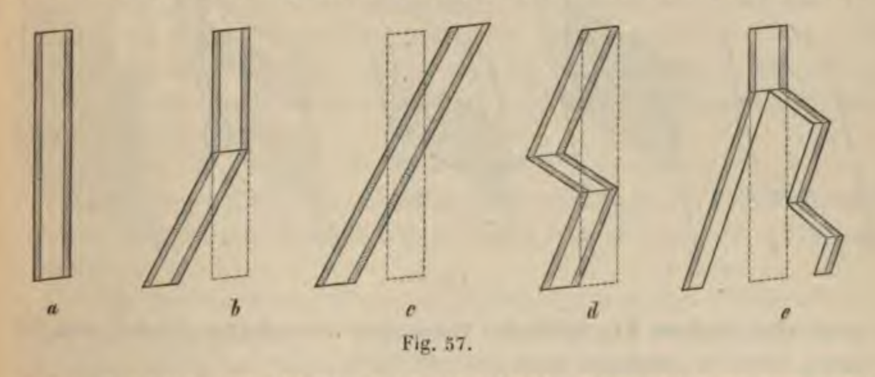


Fig. 57.

auch an beliebigen Stellen in der Mitte Verschiebungen auftreten, derart, dass die kleine Endfläche und die Auslöschungsrichtungen für polarisirtes Licht ungeändert bleiben, der Körper aber eine solche Lage einnimmt, dass die Schiefe der Endfläche nunmehr 55° beträgt (Fig. 57ᵇ). Die Verschiebung setzt sich rasch immer weiter fort, bis sich schließlich das fast gerade (punktirt angedeutete) Prisma in ein sehr schiefes verwandelt hat (Fig. 57ᶜ). Selten gelingt der Versuch in dieser einfachen Weise. Gewöhnlich ändert sich nach einiger Zeit die Richtung der Verschiebung in die entgegengesetzte (Fig. 57ᵈ), ja es kann selbst eine häufige Wiederholung dieses Wechsels eintreten, bis zu solchem Grade, dass sich das Endprodukt von dem früheren scheinbar kaum anders, als durch eine feine Streifung der Oberfläche unterscheidet. Zuweilen spaltet sich der Krystall, und die eine Hälfte verschiebt sich nach rechts, die andere nach links (Fig. 57ᵉ). Die Verschiebung erfolgt so rasch und leicht, dass man glauben könnte,

eine flüssige Masse vor sich zu haben, durch welche sich momentan eine Erschütterung fortpflanzt. Die Kraft genügt, um die Krystalle in Bewegung zu setzen und kleine Hindernisse zu beseitigen. Ein bei reinen wässerigen Lösungen sehr oft zu beobachtender Fall ist ferner der, dass zunächst die schiefprismatische Form auftritt, alsdann an einer Ecke ein geradprismatischer Auswuchs sich daran bildet und dieser nach einiger Zeit plötzlich umklappt, als wären die Moleküle um Charniere mit Anschlag drehbar. Das Gebilde stellt also dann einen einheitlichen Krystall dar. (O. L. 1885.)

II. Chinodihydroparadicarbonsäureester.

Aus heißer Lösung in Anilin, die zweckmäßig durch Zusatz von etwas Colophonium verdickt wird, krystallisiren zunächst weiße (d. h. farblose) Blättchen, deren Begrenzung die Form eines Parallelogrammes von 44° Winkel hat (Fig. 58[a]). Zuweilen tritt von den kürzeren Seiten

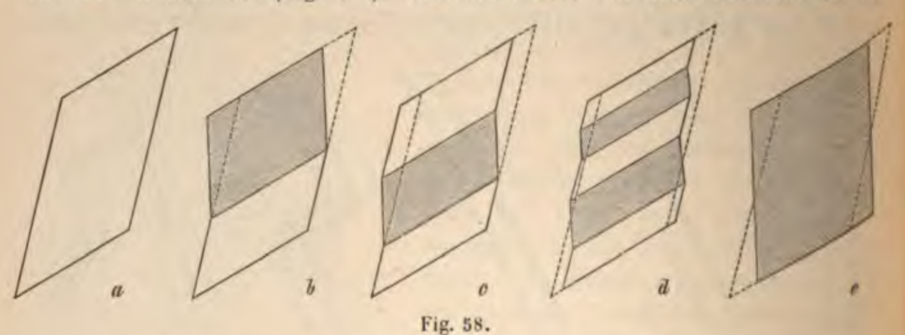


Fig. 58.

noch eine weitere Krystallfläche unter dem stumpferen Winkel von 72° hinzu, oder es erscheint auch letztere allein.

Sobald nun die Temperatur bis zu einem gewissen Punkte, welchen ich noch nicht näher bestimmt habe, sich erniedrigt hat, beginnen die Krystalle ihre Form zu ändern, derart, dass die längere Diagonale erheblich kürzer, die kürzere länger wird, und die Winkel der Umgrenzung statt 44° und 72° nunmehr 60° und 82° betragen. Gleichzeitig ändert sich die Färbung, welche in ein blasses, aber sehr deutlich wahrnehmbares Grün übergeht.

Während der Verschiebung bleibt eine Richtung, welche sehr nahe mit der kurzen Seite des Parallelogrammes (von 44°) zusammenfällt, ungeändert. Dieselbe ist auch nahezu identisch mit einer der Hauptschwingungsrichtungen, und Krystalle, welche zwischen gekreuzten Nicols in Dunkelstellung gebracht waren, erscheinen nach der Umwandlung wieder dunkel. Die Hauptschwingungsrichtungen werden somit durch die Umwandlung nicht geändert.

Die längeren Kanten der Krystalle drehen sich gegen die frühere Richtung um 45°, wie dies aus Fig. 58[b] zu ersehen ist, welche einen zur Hälfte umgewandelten Krystall darstellt. Die umgeformte, grün gewordene Hälfte ist schraffirt und deren frühere Gestalt punktirt angedeutet.

Selten gelingt es, einen so einfachen Fall zu beobachten. Gewöhnlich beginnt die Umwandlung in der Mitte (Fig. 58[c]), und oft an verschiedenen Stellen zugleich (Fig. 58[d]), so dass man nebeneinander eine Reihe grüner Lamellen in den weißen Blättchen entstehen sieht. Die Enden der Krystalle verschieben sich dabei mit hinreichender Kraft, um kleine Hindernisse oder auch den Krystall selbst in Bewegung setzen zu können. Fig. 58[e] stellt einen völlig umgewandelten Krystall dar, dessen frühere Conturen punktirt angedeutet sind. Erwärmt man, so vollzieht sich die Verschiebung mit gleicher Präcision in entgegengesetztem Sinne, und zwar bei derselben Temperatur, bei welcher sie früher eingetreten war. Durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen über resp. unter die Umwandlungstemperatur kann man denselben Krystall beliebig oft diese Verschiebungen ausführen lassen. Man erhält dabei den Eindruck, als hätte man eine Art Nürnberger Scheere vor sich, die abwechselnd aufgezogen und wieder zusammengeschoben wird. (O. L. 1885.)

III. Feldspath.

Förstner (1884) vermochte in monosymmetrischem Feldspath durch Druck Lamellen der asymmetrischen Modifikation zu erzeugen. Er schreibt hierüber:

»Zu diesem Zwecke dienten wasserhelle, auf beiden Endflächen vorher optisch geprüfte, drei Krystallen entnommene, Spaltungsstücke von 0,5 mm bis 3 mm Dicke, welche einem unmessbaren Druck mittelst Schraubenvorrichtung bis zum Beginn der Zersplitterung ausgesetzt wurden. Nach solcher Behandlung zeigten sich Spaltungsstücke aus dem Innern der angewandten Stücke unverändert, während die durch den Druck zersplitterten Stücke nunmehr optische Störungen, bezw. zum Theil entgegengesetzt auslöschende, in der Regel streifenförmige Bestandtheile auf den basischen Endflächen aufzuweisen hatten, welche neu entstandenen Individuen von lamellarer Gestalt angehören dürften. Diese Streifen zeigen in jeder Platte unter sich parallele Auslöschung nach den beiden entgegengesetzten Richtungen und verlaufen größtentheils sehr annähernd der Trace von 010, weichen aber zum Theil bis 6° von dieser Richtung, oftmals in fächerförmiger Stellung ab.«

Fast bei allen Umwandlungen der später zu besprechenden physikalisch isomeren Modifikationen lässt sich vorhandene Ueberkühlung oder Ueberhitzung, allgemein der labile Zustand durch Ritzen mit einer Nadel, durch Druck auf das Deckgläschen etc. aufheben, d. h. bewirken, dass an

dieser oder jener Stelle die Umwandlung von selbst eintritt und dann natürlich unaufhaltsam weiterschreitet. Während also unter gewöhnlichen Umständen Deformation nur eine Aenderung der Form bedingt, würde sie hier zugleich eine Aenderung des Aggregatzustandes, den Uebergang aus einem festen Zustande in einen andern bedingen. Wie später noch näher besprochen werden soll, sind nun aber diese Aggregatzustandsänderungen Erscheinungen von gleicher Art wie chemische Umwandlungen. Ließe sich nun nachweisen, dass die Umwandlungen, ebenso wie sie durch Einwirkung von Kräften eingeleitet werden können, auch durch solche aufgehalten werden können, so wäre damit der Nachweis geliefert, dass die chemischen Erscheinungen durch dieselben Kräfte bedingt sind, welche Bewegungen hervorrufen können, dass sie also selbst Bewegungsvorgänge sein müssen; wenigstens wenn wir zugeben, dass das, was durch eine Kraft aufgehalten werden kann, selbst eine Kraft sein muss, welche Bewegung erzeugen kann.

Ich habe mich aus diesem Grunde bemüht, eine solche hemmende Wirkung äußerer Kräfte auf die Umwandlungserscheinungen aufzufinden, indess ohne klares Resultat. Wohl bemerkt man, dass z. B. Chinondihydroparadicarbonsäureester öfter in einer durch Zusatz von Colophonium sehr zähe gemachten Lösung sich weit schwieriger aus der farblosen in die grüne Modifikation umwandelt und dass in sehr zähen Medien, falls eine Umwandlung überhaupt eintritt, dieselbe so stattfindet, dass die äußeren Umrisse des Krystalls erhalten bleiben, also eine innere Deformation stattfindet; allein diese Beobachtungen sind nicht ganz einwurfsfrei, bedürfen mindestens noch vielfacher Wiederholung und beträchtlicher Erweiterung.

3. Spaltbarkeit.

a) Plasticitätsgrenze.

Mit Elasticitätsgrenze wurde diejenige Schubkraft bezeichnet, bei deren Ueberschreitung ein Fließen des Körpers, sei es nur lokal an einzelnen Stellen, wo eben die Elasticitätsgrenze gerade erreicht wird, oder durch die ganze Masse hindurch eintritt. Die Schubkraft wurde erhalten durch Zerlegung der auf die betreffende Fläche wirkenden Spannung in eine parallele und eine normale Componente. Vergrößern wir die Schubkraft, wodurch, wie bemerkt, die Geschwindigkeit des Fließens vergrößert wird, so wird gleichzeitig auch die Normalcomponente vergrößert, und schließlich tritt auch für sie (falls sie Zugspannung ist), eine Grenze ein, die nicht überschritten werden darf, falls die Defor-

mation eine plastische, d. h. lediglich auf einem Gleiten der Theilchen beruhende bleiben soll. Wird diese »Plasticitätsgrenze«, »Cohäsion« (maximaler Zug pro Flächeneinheit) überschritten, so tritt zunächst an dem betreffenden Punkte eine Trennung der beiden Theile, ein Riss ein, der sich gewöhnlich rasch durch die Masse hindurch fortsetzt.

Ein Körper kann also bei stetig wirkender, ziemlich beträchtlicher Kraft sehr große Deformationen erleiden, ohne dass der Zusammenhang der Theilchen gelöst wird; dagegen vermag schon ein äußerst kurz dauernder Schlag, falls die Kraft genügend groß war, einen durchgehenden Sprung oder Bruch hervorzurufen. Es giebt Harze, die sich sehr leicht wie Wachs mit den Fingern kneten lassen, aber beim raschen Schlagen mit einem kleinen Hammer zersplittern wie Glas*).

Die Differenz zwischen den Gesammtspannungen bei der Plasticitäts- und Elasticitätsgrenze dürfte als Maß für die Dehnbarkeit der Substanz, der reciproke Werth derselben als Maß für die Sprödigkeit zu betrachten sein.

Ist die Deformationsgeschwindigkeit sehr groß, z. B. größer als die Schallgeschwindigkeit, so treten sehr hohe Spannungen auf, unter Umständen, unter welchen wir solche nicht zu erwarten gewohnt sind, weil die Kraft der inneren Reibung unzureichend ist, die Bewegung von dem sich loslösenden Stück auf die übrige Masse zu übertragen, ehe der Riss entsteht und dadurch die Uebertragung überhaupt unmöglich wird. Mach (1885) ist deshalb der Ansicht, dass die Anwendung sehr hoher Deformationsgeschwindigkeiten wesentlich technische Vortheile bieten kann.

Interessant sind einige von Mach erwähnte Versuche mit derartigen hohen Deformationsgeschwindigkeiten, deren Beschreibung ich nachstehend wörtlich wiedergebe.

»Bei Gelegenheit von Versuchen, welche vor einigen Jahren im hiesigen Institute angestellt wurden, wurde ein cylindrischer Stab aus weichem Holz (von etwa 12 mm Dicke und 60 cm Länge), der als Zielstab diente, in einer Pistole vergessen und mit gegen ein ballistisches Pendel (bestehend aus einem mit Lehm gefüllten Kasten aus weichem Holz) abgeschossen. Der Stab durchdrang, ohne zu brechen oder zu splittern, die 2 cm starke Holzwand und blieb, wie vom Schreiner angepasst, in derselben stecken. Hier hatte der Stab die Holzwand durchbohrt und seine Geschwindigkeit verloren, bevor die zu seiner Durchbiegung nöthige Zeit von einem Viertheil der Dauer seiner Transversalschwingung verflossen war. Dass aber das vorausgehende Ende des Stabes nicht zerdrückt erscheint, liegt an der hohen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Schallwelle (etwa 1000 Metersek.). Die

*) Ein solches, aus Indien stammendes Harz verdanke ich Hrn. Dr. N. O. Witt in Berlin.

Geschwindigkeitsverminderung des ersten Stabquerschnittes theilt sich so rasch durch die ganze Stablänge mit, dass die Geschwindigkeit aller Stabtheile fast in gleicher Weise abnimmt und jene großen relativen Beschleunigungen, welche zum Zerdrücken nöthig sind, in dem Stabe gar nicht auftreten können.«

»Vor Jahren habe ich Herrn Ingenieur J. Popper in Wien diese Thatsache mitgetheilt mit der Frage, ob man nicht eine technische Anwendung hiervon machen könnte. Ich erhielt die Antwort, dass der amerikanische Ingenieur Shaw darauf verfallen sei, die Piloten in dem Hafen von Newyork einzuschießen, statt dieselben einzurammen, was mit gutem Vortheil in großer Präcision auszuführen sei.«

»Wie bekannt, kann man durch eine Glasscheibe mit einem Kugelstutzen ein ziemlich scharf begrenztes rundes Loch durchschießen, welches die Größe der Kugel wenig übertrifft. Wir haben diesen Versuch gelegentlich wiederholt und bemerkt, dass die frei aufgehängte Scheibe hierbei kaum merklich bewegt wird. Die Scheibe wird hierbei nicht gesprengt, weil sie sich nicht durchbiegt. Denn bevor die Durchbiegung von der getroffenen Stelle aus sich mit der geringen Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer transversalen Schallwelle merklich ausgebreitet hat, ist die Scheibe bereits durchbrochen. Die von der Kugel geschlagenen Löcher sind stets trichterförmig gegen die von der Kugel zuerst getroffene Seite zu enger, Fig. 59, so dass sich hieraus die Flugrichtung der Kugel nachträglich mit voller Sicherheit bestimmen lässt. Genau dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen die durch Knallsilber oder durch den elektrischen Funken (Dvořák) in Glasscheiben geschlagenen Löcher. Man kann die Trichterform erklären, wenn man bedenkt, dass von der getroffenen Stelle aus eine longitudinale, sich ausbreitende Schallwelle von jedenfalls sehr hoher Fortpflanzungsgeschwindigkeit ausgeht, und dass die letzten Theile vermöge ihrer großen Exkursionsgeschwindigkeit abreißen können, wie die Theile am Ende einer kräftig tönenden Flüssigkeitssäule (Cagniard-Latour, Dvořák) als Tropfen fortfliegen.«

Fig. 59.

Eine Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion bei Knallsilber ergab Werthe, die um einen Mittelwerth von etwa 2000 Meter pro Sekunde schwanken.

»Wegen dieser hohen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion verpufft ein Knallsilberhäufchen von wenigen Millimeter Durchmesser in einer unmessbar kurzen Zeit, und die Explosionsgase nehmen in derselben Zeit, noch fast bei der Dichte wie der feste Körper, die ganze hohe Geschwindigkeit an, welche ihnen durch die Explosionsarbeit ertheilt wird. Da letztere von der Ordnung der Projektilgeschwindigkeiten ist,

so liegt es nahe, anzunehmen, dass die Platte, auf welcher der Explosionskörper liegt, gewissermassen durchgeschossen wird, indem die untere Hälfte der Explosionsmasse sich auf die obere Hälfte stützt, und beide nach dem Gegenwirkungsprinzip gleiche entgegengesetzte Geschwindigkeiten annehmen.«

Die Versuche, welche Mach und Wentzel in dieser Richtung anstellten, entsprechen in der That ganz dieser Anschauung. Wurden etwa 5 mgr weißes Knallsilber auf eine horizontal frei in einen Träger geklemmte Visitenkarte zwischen Zuleitungsspitzen aus Stanniol gelegt und durch eine kleine Leydener Flasche entzündet, so erhielt die Karte an der betreffenden Stelle ein Loch, dessen Größe ungefähr der Ausdehnung des Knallsilberhäufchens gleichkam. Ebenso wurde eine Glasplatte oder eine dünne Blechscheibe durchgeschlagen. Eine Wachsplatte wurde eingebogen, durchgeschlagen oder auf der unteren Seite abgesprengt. Eine dicke Holzplatte erhielt nur einen Eindruck. Merkwürdigerweise zeigte aber Papier, welches auf die Holzplatte gelegt wurde, nach der erfolgten Explosion eine blasige Auftreibung nach oben. Ebenso wurde ein Stanniolblatt nach oben aufgerissen. Mach erklärt diese auffallende Thatsache durch die Wirkung des elastischen Rückstoßes der während der Explosion deformirten Platte und erwähnt zur Unterstützung der Annahme eines solchen Rückstoßes nach der Explosion, dass ein großer Wasserständer, in dem eine starke Pulverpatrone elektrisch entzündet wurde, sich unmittelbar nach der Explosion und dem Aufspritzen des Wassers in die Luft erhob, und ferner, dass bei einer großen Knallsilberexplosion in Wien (etwa 1856—1858) sämmtliche Wandschränke des Laboratoriums nach innen ins Zimmer gestürzt sein sollen.

In besonders auffälligem Maße zeigt sich der Einfluss der Geschwindigkeit der Deformation bei manchen biegsamen Krystallen. So kann z. B. ein nadelförmiger Krystall der bei über 36° entstehenden rhombischen Modifikation des salpetersauren Ammoniaks bei langsamer Kraftwirkung sehr stark gebogen werden, ohne Risse zu erhalten. Erfolgt aber die Biegung rasch, so bricht er mit Leichtigkeit mit glänzender Bruchfläche durch, ähnlich wie ein Faden von Harz. (O. L. 1877.) Eisenstäbe können mit Hülfe langsam wirkender Pressen im kalten Zustande in die merkwürdigsten Formen gebogen werden, während rasche Deformation sofort Risse erzeugen würde.

b) Spaltungsebenen (Blätterdurchgänge).

In einem gebogenen Stabe verlaufen die Spannungen so wie Fig. 60 (S. 80) zeigt. Die stärkste Spannung ist in der Mitte der convexen Seite vorhanden. Wird die Biegung nun rasch immer mehr vergrößert, so tritt

schließlich ein Punkt ein, über welchen die Spannung nicht mehr steigen kann, eine Grenze, bei deren Ueberschreitung der Körper zerbricht. Der Riss muss da auftreten, wo die äußerste Zugspannung zuerst erreicht wird, also in der Mitte der convexen Seite, vorausgesetzt, dass das Material hinreichend gleichförmig ist. Die Zugspannung pro Flächeneinheit, welche in der äußersten Schicht der convexen Seite, da wo der Riss erfolgt, kurz vor dem Auftreten desselben vorhanden ist, ist also, gemäß obiger Definition (pag. 58), die Plasticitätsgrenze oder Cohäsion.

Ist nun so eine Trennung der Theilchen der obersten Schicht eingetreten, so wurde dadurch auch momentan der Verlauf der Spannungslinien verändert, welche jetzt etwa so liegen, wie Fig. 61 und 62 zeigt, d. h. die Stelle nächst dem Ende des Sprunges hat nun die höchste Spannung, und zwar ist diese noch größer als die Spannung, welche den Riss einleitete. Der Sprung wird sich rasch weiter fortpflanzen, wodurch aber am Ende wie Fig. 62 zeigt, die Spannung noch mehr vergrößert wird, so dass die Geschwindigkeit, mit der der Riss fortschreitet, immer größer werden muss, bis sich der Sprung quer durch den ganzen Stab fortgepflanzt hat. Aehnlich verhält es sich beim Ziehen eines Stabes. Derselbe verlängert sich und zieht sich gleichzeitig in der Quere zusammen, aber nicht gleichmäßig, sondern so, dass in der Mitte der Querschnitt am kleinsten, die Deformation am größten wird. Uebersteigt die Kraft die zulässige Grenze, so wird (falls das Material homogen ist) längs der Peripherie dieses Querschnitts, wenn derselbe kreisförmig ist, oder an den Enden der großen Ellipsenachse, falls derselbe elliptisch wäre, Trennung der Theilchen eintreten und sich, wie oben, rasch querdurch fortpflanzen, bis der Riss vollendet ist.

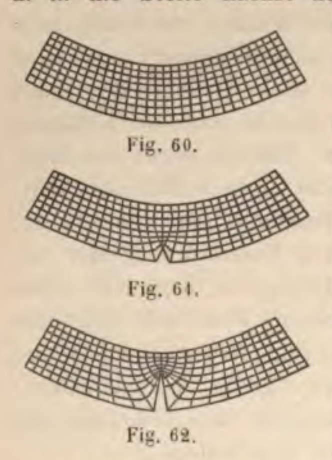


Fig. 60.

Fig. 61.

Fig. 62.

Es ist hiernach klar, dass die Kraft, pro Flächeneinheit des undeformirten Stabes, welche nöthig ist einen Stab abzureissen, nicht absolut genau die Cohäsion der Substanz darstellt, man müsste vielmehr die Berechnung für den kleinsten Querschnitt ausführen.

Ein specieller Fall der Biegung ist das Durchdrücken einer Glasröhre durch allseitigen Druck von außen. Interessante Versuche hierüber stellte Tait (1884) gelegentlich seiner Untersuchungen über die »Challenger«-Thermometer an. Die Röhren wurden an beiden Seiten zugeschmolzen, nachdem etwas Schrot eingebracht war, so dass sie im Wasser untersanken, und alsdann in einen Compressionsapparat eingebracht. Bei einer Verschiebung von $1 \pm \frac{1}{230}$ (verbunden mit einer Compression von

ungefähr $\frac{1}{600}$ nach jeder Richtung) wurden die Glaswände in ein sehr feines Pulver zerdrückt, welches dem Wasser ein milchiges Aussehen gab. Nur die Enden blieben erhalten. Wurde das Glasrohr in ein offenes Messingrohr oder einen Flintenlauf eingeschoben, so wurden auch diese zerdrückt resp. zerbrochen, offenbar in Folge des heftigen Stoßes, welchen das in das zertrümmerte Glasrohr eindringende Wasser verursachte.

Krystallinische Körper zeigen ebenso wie für Elasticität und Elasticitätsgrenze auch in Bezug auf die Cohäsion nach verschiedenen Richtungen verschiedenes Verhalten, was am einfachsten ebenfalls wieder an einem kugelförmigen Krystall klar gemacht werden kann.

Wird ein kugelförmiger Körper zwischen zwei Platten gepresst, so treten die stärksten Spannungen an den Contaktstellen auf, die Sprünge werden also von da ihren Ausgang nehmen und symmetrisch verlaufen, wenn der Körper isotrop ist. Ist der Körper aber ein Krystall, so ist die Plasticitätsgrenze für verschiedene Richtungen verschieden, so dass sie wohl für eine Richtung, in welcher relativ geringe Spannung herrscht, eher erreicht werden kann, als für die Richtung maximaler Spannung, und da immer am Ende des Risses die stärksten Spannungen auftreten, wird sich dieser in gleicher Richtung d. h. in gleicher Ebene immer weiter ausbreiten, so lange im übrigen die Spannungsverhältnisse günstig sind. Bei Pressung einer Krystallkugel kann also der in Fig. 63 illustrirte Fall eintreten, dass von den beiden Contaktpunkten Sprünge in schiefer Richtung ausgehen und sich Kugelsegmente abtrennen, die von einer fast ebenen Fläche begrenzt sind.

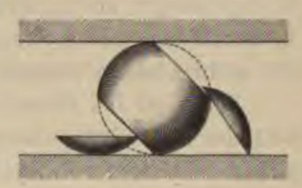


Fig. 63.

Gibt man der Kugel eine andere Stellung zwischen den Platten, so werden die Spaltungsebenen dennoch dieselbe Richtung im Krystall behalten, die Sprünge werden also unter mehr oder minder beträchtlichem Winkel von den Contaktstellen ausgehen. Fallen die Spaltungsrichtungen gerade mit einer der Richtungen stärkster Spannung (die im Allgemeinen eine Kegelfläche um die Druckaxe bilden) zusammen, so wird die Spaltungsebene eine wirklich vollkommene Ebene, andernfalls verläuft dagegen der Sprung in der Nähe des Contaktpunktes nicht genau in dieser Ebene, sondern nähert sich derselben erst beim Fortschreiten, erreicht sie allerdings sehr bald.

Besonders günstig ist der Fall, wenn auf eine senkrecht zu einer Spaltungsebene geschnittene Krystallplatte in der Richtung der Spaltbarkeit eine Schneide (z. B. ein Meißel) aufgesetzt und angepresst wird. Hier fällt nicht nur die Richtung stärkster Spannung in die Ebene der Spaltbarkeit, sondern auch die durch das Eindringen des Meißels in

immer höherem Grade hervorgerufene neue Spannung wirkt stets in gleichem Sinne begünstigend. Es ist bekannt, dass man bei vielen Krystallen, wie Steinsalz, Kalkspath, Gyps, Glimmer etc. auf solche Weise sehr ebene Tafeln abspalten kann.

Reusch (1867) bemerkt bezüglich der Herstellung guter Spaltungsflächen bei Steinsalz:

»Als Hauptregel gilt, dass man das Spalten nie auf harter Unterlage, sondern wo möglich in freier Hand vornehmen soll. Mit einer Laubsäge wird, einer Würfelkante parallel, ein etwa millimetertiefer Strich eingesägt, an den Kanten etwas tiefer, und nun der breite und scharfe Meißel mit Daumen und Zeigefinger in den Strich gedrückt, während die übrigen Finger derselben Hand den Krystall halten oder gegen den Leib andrücken; ein kurzer Schlag auf den Meißel gibt dann, gewöhnlich ohne Zertrümmerung, die schönsten Brüche. Ohne viel Sorgfalt erhält man so Säulchen von 70 mm Länge bei einer Dicke von nur 5 bis 6 mm.« ....

»An Stücken mit natürlich gekrümmten Flächen erhält man durch weiteres Schlagen auch gekrümmte Säulen*) .... Die cylindrisch gekrümmten Säulenflächen haben dann die Streifung senkrecht zur Säulenaxe, während die mehr ebenen Seitenflächen die dodekaedrische Streifung zeigen«.

Wir sind bei dieser Betrachtung ausgegangen von einer Verschiedenheit der Plasticitätsgrenze in verschiedenen Richtungen. Später ergab sich die Existenz von Spaltungsebenen, obschon doch eine Richtung noch nicht die Lage einer Ebene bestimmt. Es ist leicht zu sehen, dass die Spaltung stets nur in einer Ebene erfolgen kann, selbst wenn der Sprung durch Aufpressen einer Spitze erzeugt wurde. In einer einzigen Linie kann kein Sprung entstehen, es liegt im Begriffe der Trennung eines Körpers, dass sie in einer Fläche stattfinde. Diese Fläche könnte nun, da sie sich überall die Richtungen minimaler Grenzspannung behalten muss, nur eine Cylinderfläche sein. Da nun aber in einem Krystall, abgesehen von hemimorphen, rechts und links stets gleich sind, muss die Krümmung des Cylinders $= 0$ sein, d. h. derselbe muss sich auf eine Ebene reduciren.

c) Härten durch Deformation.

Wird ein Krystall längere Zeit hindurch einem Zwange ausgesetzt, welcher die Elasticitätsgrenze überschreitet, nicht aber die Plasticitätsgrenze erreicht, so wird durch das eintretende Fließen oder Gleiten die Symmetrie und Gleichartigkeit der innern Structur wahrscheinlich allmählich völlig zerstört, und schließlich ist von der Existenz einer Fläche minimaler Cohäsion, wie eine Spaltungsfläche gewöhnlich genannt wird.

*) Eine analoge Beobachtung von M. Bauer bei Bleiglanz s. p. 66.

nichts mehr zu bemerken. Die Cohäsion ist nunmehr eine mittlere geworden, also größer als die minimale, der Spaltungsfläche in nicht deformirtem Zustande entsprechende Cohäsion. Es wird also den Anschein haben als sei die Cohäsion größer geworden, während sie thatsächlich sehr wohl kleiner geworden sein kann, als der Mittelwerth der Cohäsion vor der Deformation.

In der That beobachtet man insbesondere bei Metallen sehr häufig eine derartige Erhöhung der Spannungsgrenze, welcher aus gleichem Grunde auch eine Erhöhung der Elasticitätsgrenze entspricht, da auch der Verlauf der Gleitflächen durchaus gestört ist.

Jedem Schlosser und Mechaniker ist bekannt, dass aus weichem Messing- oder Kupferblech durch Hämmern harte Federn hergestellt werden können. Beim Drücken von Blech auf der Drückbank, beim Treiben auf der Treibkugel, beim Ziehen von Draht durch das Zieheisen und bei zahllosen anderen Arbeiten muss dieses Hartwerden der Metalle durch Deformation wohl berücksichtigt und durch wiederholtes Ausglühen des Metalls unschädlich gemacht werden.

In neuerer Zeit haben Uchatius, Thurston und Bauschinger (1877—1887) eingehendere Messungen der Zunahme der Elasticitätsgrenze ausgeführt und die Resultate technisch verwerthet.

Merkwürdig sind die von Bauschinger (1879) beobachteten Erscheinungen beim Strecken des Eisens. Bis zu 3037 Atm. Zug zeigte das Eisen Volumzunahme, bei weiterer Belastung an dieser Grenze verhielt das Eisen sich zuerst ganz steif, dann aber begann plötzlich bei derselben Belastung ein starkes Strecken, begleitet von Volumabnahme d. h. Verdichtung der Substanz. Eine auffallende Starrheit des Eisens bei gewisser Belastung beobachtete auch Bottomley (1879).*)

Allerdings ist gerade durch dieses Verhalten die Messung der Elasticitätsgrenze sehr erschwert, so dass die Zahlen nur annähernd richtige Werthe darstellen können. Gleiches gilt auch von den Messungen der Plasticitätsgrenze oder Cohäsion. Um die wahre Cohäsion, d. h. den pro Flächeneinheit zur Zerreißung nöthigen Zug zu erhalten, müsste man den kugelförmig gestalteten Körper einem ringsum gleichförmigen Zug aussetzen, was aber nur bei Flüssigkeiten sich ermöglichen lässt. Nur hierdurch wäre es möglich, der dem Reißen unter gewöhnlichen Umständen vorausgehenden Deformation vorzubeugen. Dass dann, wie man vermuthet hat, mit einem Male der ganze Körper in Staub zerfallen, oder das Volumen unter Abnahme der Cohäsion sich vergrößern würde, so dass sich der Körper, alle Aggregatzustände continuirlich durchlaufend, allmählich in ein Gas verwandelte, erscheint sehr unwahrscheinlich. That-

*) Siehe auch H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **38**, 42, 488, 1884; **40**, 447, 1886 und **42**, 224, 1887.

sächlich ist immer eine Stelle größten Zuges vorhanden, und wenn nicht, würde trotzdem ähnlich wie bei Uebersättigung oder Siedeverzügen ein Punkt vor den übrigen aus anderen Gründen bevorzugt sein.

Aus seinen Untersuchungen über Torsion schließt Warburg, dass durch bleibende Deformation auch der Elasticitätscoefficient geändert wird und zwar so, dass er für diejenige Richtung, in welcher permanente Dehnung stattgefunden hat, kleiner ist, als für die Richtung, in welcher permanente Compression eingetreten ist; Beobachtungen von Th. Schröder (1886) bestätigten dies und ergaben ferner, dass auch der thermische Ausdehnungscoefficient in Richtung der permanenten Dehnung größer ist, als in der Richtung der permanenten Compression.

Ausser dem optischen Verhalten ändern sich auch andere Eigenschaften der Materie durch bleibende Deformation, z. B. der elektrische Leitungswiderstand. So z. B. vermindert sich nach Tomlinson (1885) der Widerstand von Kobalt und Nickel bei der Dehnung trotz der Verminderung des Querschnitts, Platiniridiumlegirung erhält umgekehrt größeren Widerstand.

Gedehntes Kobalt verhält sich nach Tomlinson thermoelektrisch positiv gegen nicht gedehntes, Platinsilberlegirung umgekehrt negativ.

d) Durchstanzen und Abscheeren.

Wird zwischen einen cylindrischen Oberstempel und einen entsprechenden Hohlcylinder als Unterstempel eine nicht zu dicke Platte gebracht und in zunehmendem Maße der Einwirkung der Stempel ausgesetzt, so wird sie bekanntlich durchgestanzt, d. h. der Oberstempel drückt ein etwa seiner Basis entsprechendes rundes Stück aus der Platte heraus und erzeugt so in der Platte ein gleichgeformtes Loch. So lange die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, ist die Vertheilung der Spannungen etwa die in Fig. 64 angedeutete. Die Richtungen maximaler Spannung bilden also abgestumpfte Kegelflächen, von welchen die eine die Basis des Oberstempels zur oberen Grundfläche hat, die andere die Oeffnung des Unterstempels zur unteren. Ueberschreitet die Spannung die Elasticitätsgrenze, so wird an diesen Stellen zunächst senkrecht zu den Spannungslinien Gleiten eintreten. Die Masse zwischen den Stempeln beginnt seitlich auszuweichen und fließt gewissermaßen in die umgebenden Theile der Platte hinein. Steigt endlich der Druck so hoch, dass auch die Plasticitätsgrenze überschritten wird, so treten Sprünge in der Nähe der Endflächen ein, die aber, wie man sieht, sich nicht begegnen. In dem Maße, wie der Druck wächst, verlassen aber

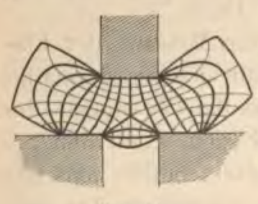


Fig. 64.

die Sprünge ihre ursprüngliche Richtung und treffen schließlich doch zusammen, allein das nun so herausgeschnittene Stück ist nicht etwa von einer Cylinderfläche begrenzt, sondern von einer anderen Rotationsfläche, die an den Enden in die erwähnten Kegelflächen ausläuft. Durch Stanzen sind also bei Substanzen, die merkliche Elasticität zeigen, und wenn das Heruntergehen des Oberstempels nicht sehr langsam erfolgt, so dass die Elasticitätsgrenze nur wenig überschritten wird, keine schönen cylindrischen Löcher zu erhalten, weshalb man dieses Verfahren in der Technik nur da anwendet, wo die Beschaffenheit der Löcher ohne Belang ist.

Aehnliches gilt von dem Abscheeren, für welchen Fall die Figuren ungefähr so aussehen wie die Hälften der obigen Figur, wenn wir sie längs der Symmetrielinie durchschneiden (Fig. 65). Auch hier entstehen beim raschen Zusammenrücken der Scheerblätter Sprünge nach außen, die sich nicht treffen und bewirken, dass die Schnittfläche uneben wird. Auch das Abscheeren findet deshalb in der Technik nur bei rohen Arbeiten oder beim Zerschneiden sehr dünner Bleche u. s. w. Anwendung. Dadurch, dass man die Schneiden der Stempel oder Scheerblätter nicht gerade rechtwinklig gestaltet, wie bei den obigen Figuren, lässt sich allerdings ein etwas besserer Erfolg erzielen*).

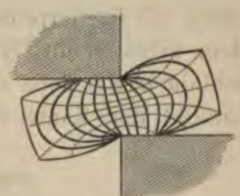


Fig. 65.

e) Schlagfiguren.

Eine sehr intensive lokale Deformation eines Körpers findet statt, wenn eine harte Spitze (konisch zugeschliffener Diamant, gehärtete Stahlspitze, sog. Körner der Metallarbeiter) auf einen Körper aufgesetzt und mittelst eines kleinen Hammers ein kurzer Schlag auf den Griff derselben geführt wird. In den meisten Fällen gelingt es so, Sprünge zu erzeugen, welche sich nur in geringe Entfernung von dem getroffenen Punkte fortpflanzen, und falls der Körper ein Krystall ist, gesetzmäßige, seinen Symmetrieverhältnissen entsprechende Richtungen verfolgen. Es entstehen die von Reusch entdeckten Schlagfiguren, die in der Mineralogie bereits eine nicht unerhebliche Bedeutung gewonnen haben**), theils

*) Vergl. Tresca, Ueber das Punzen der Metalle, in: Bull. de la soc. d'encouragement, 1870, 602; Keller, Ueber das Lochen von Eisen, Zeitschr. d. Vereins d. Ingenieure, 1879, 163 und 1888, p. 77 u. 97; Kick, Gesetz der proportionalen Widerstände. Leipzig 1885; Considère, Ann. des ponts et chaussées, 1885; Weyrich, Wochenbl. f. Baukunde, 1886, p. 268 u. 269; R. v. Thullie, ibid. 1887, p. 365.

**) Ueber einen Apparat von Lattermann zur Erzeugung mikroskopisch kleiner Schlagfiguren siehe Rosenbusch, Physiographie der Gesteine, 2. Aufl., pag. 477. Man findet dort eine Abbildung des Apparates (Fig. 146), sowie der Schlag-

insofern sie als Kennzeichen beim Bestimmen der Mineralien Verwerthung finden können, theils weil sie auf einfachste Weise zur Auffindung der verschiedenen Spaltungsrichtungen eines Krystalls führen. Besonders eigenartig gestalten sich die Schlagfiguren beim Gyps. Einem Referat über eine darauf bezügliche Arbeit von Coromilas (1877) entnehme ich Folgendes:

»Gyps besitzt bekanntlich vollkommene Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene $b\,(010)\ \infty\breve{P}\infty$, den muscheligen Bruch nach $a\,(100)\ \infty\bar{P}\infty$, den faserigen nach den beiden Flächen $n\,(\bar{1}11) + P$ (letzterer ist in der Reusch'schen Schlagfigur deutlich getrennt erkennbar), endlich den erst durch die Körnerprobe entdeckten vierten Bruch $\beta\,(\bar{5}09) + \frac{5}{9}\bar{P}\infty$. Außerdem existiren im Gyps Richtungen leichtester Knickung, eine fast horizontale in der Zone $cb\,(\bar{1}03, 010)$, d. i. $+\frac{1}{3}\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$ und eine andere parallel der Kante $db\,(101, 010)\ -\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$. Nach diesen beiden Richtungen sieht man häufig in großen Gypstafeln Knickungslinien; bei Zwillingen beginnen sie fast immer erst in einiger Entfernung von der Trennungsfläche und merkwürdiger Weise zeigt der Krystall in der Nähe der letzteren eine geringere Härte*). Wenn man an einer solchen weichen Stelle auf eine Gypsplatte mit einer Nadel sanft drückt, so entstehen Knickungen nach zwei unter ca. 50° sich schneidenden Richtungen, eine senkrecht zu a (100) und die andere wahrscheinlich normal zu d (101). Die letztere tritt als Fältelungsrichtung auch bei den Zwillingen von Montmartre und den Krystallen von Bologna natürlich auf.«

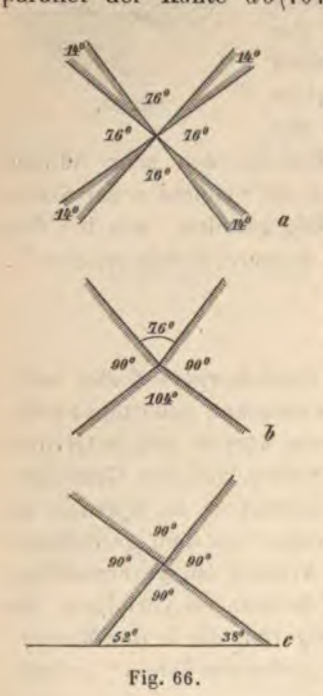


Fig. 66.

Die Existenz von Hemiedrien und Tetartoedrien der verschiedenen Krystallsysteme kann durch das elastische Verhalten nur sehr schwierig und wohl in den meisten Fällen überhaupt nicht erkannt werden. Beobachtungen darüber fehlen noch. Die Schlagfiguren dagegen dürften in manchen Fällen hierzu wohl geeignet sein. Ein Beispiel bieten die Beobachtungen von Brauns (1886) bei Sylvin. Die Figuren zeigen in der Regel vier Strahlen, diese sind indess

figuren auf Glimmer (Fig. 145 a und b), welche dazu dienen, die Glimmerarten von einander zu unterscheiden.

*) Sollte dies eine Folge der bei Temperaturänderungen in der Nähe der Verwachsungsebene auftretenden wechselnden Spannungen sein?

nicht wie bei dem Steinsalz stets unter 90° gegen einander geneigt, sondern können auch Winkel von 76° und 104° einschließen, indem nämlich eigentlich acht Strahlen entstehen (Fig. 66 *a*), von welchen aber immer nur vier zur vollen Entwicklung gelangen, wie z. B. die Figuren 66 *b*, *c* zeigen. Bei der letzteren Figur bilden allerdings die vier Strahlen ein rechtwinkliges Kreuz, dasselbe steht aber schief gegen die Kanten der Würfelflächen und die Sprünge setzen sich, wie durch die Schraffirung angedeutet ist, schief in den Krystall hinein fort, und zwar auf zwei in gleicher Linie liegenden Sprüngen gerade in entgegengesetzter Richtung.

Dass dabei wirklich ein Gleiten ohne Aufhören des Zusammenhangs längs der durch die Körnerprobe hervorgerufenen Flächen stattfindet, ergab sich beim Aufsetzen des Körners nahe am Rande einer Krystallfläche. Es wurde dann ein kleines Stückchen (Fig. 67, in erheblich vergrößertem Maßstabe) herausgeschoben, ohne aber den Zusammenhang mit dem Krystall zu verlieren. Das Gleiten fand statt längs der unteren Fläche, welche mit 010 einen Winkel zwischen 150° und 158° bildet. Die Flächen *a* und *b* sind annähernd senkrecht zu 001, und unten schließen sich an diese weitere kleine Flächen an, von welchen die eine bei *a* mit diesem den Messungen zufolge einen Winkel von 125° bildet. Die Messungen waren übrigens der unvollkommenen Beschaffenheit der Flächen halber nur ungenau.

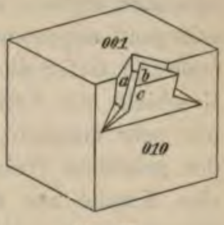


Fig. 67.

Nach O. Mügge (1884) scheint, was sich auch erwarten lässt, eine Beziehung zwischen Form und Lage der Schlagfigur und der Vertheilung der Härte nach verschiedenen Richtungen zu bestehen. »Bei Kobaltblüthe, Vivianit und Antimonglanz verlaufen die Strahlen der Schlagfigur dem Maximum der Härte parallel; bei Steinsalz und Ferrocyankalium entsprechen die Hauptstrahlen ebenfalls den Maximis; untergeordnete aber auch den Minimis; am Gyps und vermuthlich auch am Glimmer ist das Verhältniss umgekehrt, an den Uranglimmern und Topas entsprechen sie anscheinend nur den Minimis, während es endlich für Apophyllit, Hydrargillit und Brucit ganz zweifelhaft bleibt.«

f) Härte.

Unter Härte ist etwa das arithmetische Mittel der Spannungen bei Elasticitäts- und Plasticitätsgrenze zu verstehen. Da sich nun experimentell diese Spannung nicht mit der nöthigen Genauigkeit und Sicherheit bestimmen lässt, misst man statt ihrer andere Kräfte, die damit in mehr oder minder naher Beziehung stehen, und betrachtet die so erhal-

tenen Zahlen direkt als Maß der Härte. Ganz besonders häufig leitet man solche Maße ab aus den Vorgängen beim Ritzen eines Körpers durch einen zweiten. Wir betrachten zunächst diese Vorgänge für sich. Man kann fünf Arten des Ritzens unterscheiden, von welchen die drei wichtigsten in den Figuren 68—70 dargestellt sind.

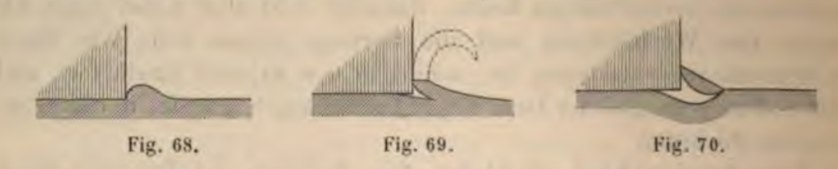


Fig. 68. Fig. 69. Fig. 70.

Die erste besteht lediglich im Eindrücken einer Furche. Vor der ritzenden Spitze, die hier rechtwinklig, mit einer Fläche dem Körper anliegend angenommen ist, häuft sich ein Wulst von Substanz an, um so mehr, je tiefer die Spitze eindringt, d. h. je stärker sie angepresst wird. Geschieht die Verschiebung der Spitze (von links nach rechts, Fig. 68) nur sehr langsam oder ist die Substanz hinreichend plastisch, so fließt der gebildete Wulst zu beiden Seiten der Spitze ab, es entsteht somit eine Furche mit aufgeworfenen Rändern, ohne dass von dem Körper irgend etwas losgelöst wird. Erfolgt die Verschiebung rascher oder ist der Körper weniger plastisch, so entsteht in dem Wulst in der Richtung senkrecht zu welcher die stärkste Spannung herrscht, ein Sprung, der sich aber nicht weit fortsetzt (Fig. 69). In gleichem Maße wie die Spitze fortschreitet, verlängert sich der Sprung, es löst sich ein Spahn ab, der schließlich gegen die Vorderfläche der Spitze anstößt und durch diese, wie die punktirten Linien andeuten, gebogen wird. Rückt die Spitze schief vorwärts, so entsteht nicht ein ringförmiger Spahn, sondern ein spiralförmiger, wie man dies leicht bei jedem Metalldreher beobachten kann.

Besitzt endlich die Substanz keine merkliche Plasticität oder Dehnbarkeit (siehe oben p. 77), sondern ist sie sehr spröde, so setzt sich der in dem Wulst entstandene Sprung weiter fort, erst abwärts gerichtet, dann aufwärts, bis er wieder die Oberfläche trifft. Es springt also ein kleines muschelförmiges Stück aus dem Körper heraus, eine muschelförmige Höhlung zurücklassend (Fig. 70).

Die kleinen so abgesprengten Stückchen bilden eine mehlige Ausfüllung des erzeugten Risses, und lassen denselben als weißen oder je nach der Farbe des Körpers anders gefärbten Strich deutlich hervortreten. Diese Art des Ritzens ist diejenige, welche man bei spröden Mineralien beobachtet und die gewöhnlich gemeint ist, wenn man von Ritzen redet. Sie ist aber wie zu sehen durch unendlich viele Uebergänge mit den beiden andern verbunden und kann unter Umständen

insbesondere je nach der Geschwindigkeit in die eine oder andere übergehen. Schon aus diesem Grunde erhellt, dass Härtebestimmungen auf Grund der Ritzbarkeit eines Körpers durch einen andern zu keinen präcisen Resultaten führen können; sie lassen sich aber leicht ausführen und sind meist für die praktischen Zwecke der Mineralogie genügend.

Ist, gleichen Druck und gleiche (geringe) Geschwindigkeit vorausgesetzt, die Spitze nicht viel härter als der zu ritzende Körper, so vermag sie keinen Riss zu erzeugen, sondern bricht eher ab. Auf dieses Verhalten gründet sich die Mohs'sche Härteskala, deren Zahlen aber kein Maß für die Härte geben, sondern nur abgekürzte Angaben darüber sind, welchem von zehn ausgewählten Mineralien das zu untersuchende in Bezug auf seine Härte am nächsten steht.

Seebeck (1833) verwandte eine Stahlspitze, welche durch einen Hebel gegen die Krystallfläche angedrückt wurde. Beim Fortschieben des Krystalls wurde dieser von der Spitze erst dann geritzt, wenn der

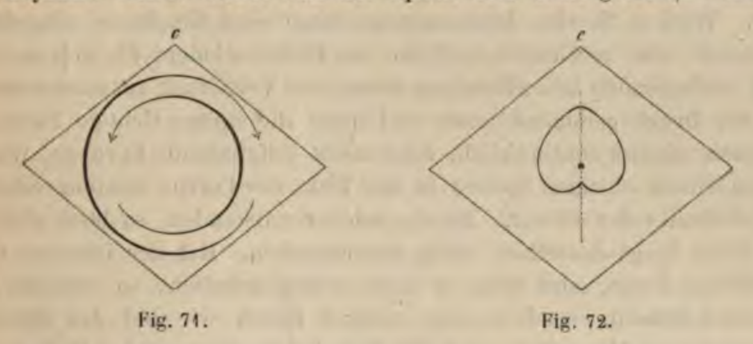


Fig. 71. Fig. 72.

Druck, mit welchem die Spitze belastet würde, eine gewisse Grenze erreichte. R. Franz (1850) bestimmte die Kraft, welche nöthig war, um eine ritzende Spitze zu verschieben. Durch beide Methoden ergab sich das Resultat, dass die Härte auf derselben Krystallfläche, wie zu erwarten, nach verschiedenen Richtungen eine verschiedene ist, und zwar in um so höherem Grade, je deutlicher eine Spaltbarkeit in bestimmten Richtungen auftritt.

Steht die Spaltungsrichtung schief gegen die zu ritzende Fläche, so ergibt sich ein anderer Härtegrad, je nachdem die Spitze gegen die Spaltungsschichten (Blätterdurchgänge) oder umgekehrt fortschreitet, ähnlich wie ein Hobel mehr Widerstand findet, wenn man gegen die Fasern des Holzes hobelt, als mit denselben.

Die Fig. 71, welche die Stärke der durch zwei im entgegengesetzten Sinne rotirenden Spitzen auf einer Kalkspath(-spaltungs-)fläche darstellt, bringt dies deutlich zur Anschauung. Die Fig. 72 zeigt die Curve, welche von Franz dadurch erhalten wurde, dass er die Werthe der Härte nach

verschiedenen Richtungen als Leitstrahlen von einem Punkt aus auftrug, woraus man dieselbe Erscheinung wieder erkennen kann.

Grailich und Pekáreck (1854) führten mit einem verbesserten Seebeck'schen Apparate Messungen bei Kalkspath aus, welche erst viel später von F. Exner (1873) bei andern Krystallen fortgesetzt wurden. H. Hertz (1882) macht den Vorschlag, als absolutes Maß der Härte den Normaldruck zu nehmen, welcher im Mittelpunkt der kreisförmigen Basis eines vertikal drückenden Stempels herrschen muss, damit eben die Elasticitätsgrenze erreicht werde. Fr. Pfaff (1884) bestimmt in neuester Zeit die Tiefe des von einem Diamantbohrer bei einer bestimmten Zahl von Umdrehungen eingebohrten Loches u. s. w.

Oben wurde erwähnt, dass fünf Arten des Ritzens unterschieden werden können, von welchen drei bereits besprochen wurden. Als vierte Art kann diejenige bezeichnet werden, wenn die Spitze keine Furche, sondern einen bis zu mehr oder minder grosser Tiefe eindringenden Sprung erzeugt. Wird z. B. eine Diamantspitze über eine Glasfläche hingeführt, so entsteht eine continuirliche Reihe von Deformationen, die sich zu einer stetig verlaufenden linienförmigen schwachen Vertiefung zusammensetzen. War der Druck genügend gross und hatte die Spitze richtige Form, so entstehen, ebenso continuirlich, feine nicht tiefgreifende Sprünge, welche sich zu einem einzigen Sprung in der Tiefe der Furche zusammensetzen, dem »Schnitt« der Glaser. Ist ein solcher entstanden, so lässt sich das Glas leicht längs desselben völlig durchbrechen. Hat der Diamant nicht die richtige Form, oder wird er nicht richtig gehalten, so entsteht kein derartiger Schnitt, sondern ein mehliger Strich wie bei den Härtebestimmungen an Mineralien, und das Glas bricht dann an den Stellen weit weniger gut als im vorigen Falle, ja sogar zuweilen weniger gut, als an Stellen die überhaupt nicht geritzt wurden.

H. Schröder (1887) schreibt hierüber:

»Es findet sich häufig der Irrthum verbreitet, als müsste jeder Diamant ohne weiteres Glas spalten, und ich habe selbst oft genug gesehen, dass ganz unzweckmäßige Methoden dabei angewendet werden, indem man z. B. mit einem stumpfen (ausgedienten) Schneiddiamanten mehrere Male in demselben Schnitt hinunterfährt und sich schließlich wundert, wenn das Stück Glas dennoch schief abspringt. Es ist eine alte Regel beim Glasschneiden, nur einmal den Diamanten über die Glasfläche zu führen, der ein zweites Mal den Spalt nicht erweitert, sondern nur den Stein abstumpft. Jede scharfe Kante des Diamanten kratzt das Glas; aber nur eine gewölbte Schneide, richtig geführt, spaltet dasselbe, wobei die Oberfläche kaum merklich verletzt wird, aber ein tiefer Spalt entsteht, der durch die von ihm verursachte Totalreflexion sofort sichtbar wird. Dieser Spalt lässt sich durch Druck oder leichten

Schlag, an der gegenüberliegenden Glasseite ausgeübt, leicht bis zur völligen Trennung weiterführen. Ein gut geschnittenes Glas bricht niemals an einer andern Stelle als der des Spaltes. Man kann es durch Uebung soweit bringen, dass bei Anwendung eines guten Diamanten der Spalt direkt so tief dringt, dass mehrere Millimeter dickes Glas sofort bis auf den Grund durchschnitten ist. In manchen Zweigen der Technik, so z. B. in der Glasmalerei, wo Laubwerk und ähnliche, von vielfach geschwungenen Linien begrenzte Stücke in Menge auszuschneiden sind, ist ein sehr hoher Grad von Uebung für den Arbeiter unentbehrlich; dieselbe wird dann häufig bis zur wahren Virtuosität gesteigert. So vermag beispielsweise ein gewandter Glasschneider ein Weinglas in Form einer Spirale mit dem Diamant so zu durchschneiden, dass man die Windungen vermöge der Elasticität des Glases wie eine Feder auseinander ziehen kann und dennoch das Weinglas zum Trinkgebrauch benutzbar bleibt, indem diese Spirale in gewöhnlichem Zustande so dicht schließt, dass kein Tropfen Flüssigkeit durch den Schnitt dringt.

»Besonders schwierig ist dickes Glas zu schneiden, das noch die rohe Kruste vom Walzen hat. Mein Lehrer in der Kunst des Glasschneidens, der Glasmaler Hildebrandt in Hamburg, zeigte mir als Vorbild des zu Erreichenden folgendes Experiment. Er durchschnitt ein zolldickes Stück Rohglas aus freier Hand in Form einer Wellenlinie und schlug dann gewaltig damit gegen die Kante der Werkbank, die Glasplatte trennte sich glatt und scharf in dieser Wellenlinie!

»Früher war die Meinung verbreitet, dass es eine besondere Eigenschaft des Diamanten sei das Glas zu schneiden. Jedoch ist der eigentliche Grund weniger in der grossen Härte des Materials, als vielmehr in der eigenthümlichen Form seiner Krystallkanten zu suchen; dieselben sind nämlich stets convex gekrümmt. Schleift man künstlich solche convexe Kanten an andere harte Edelsteine, wie Rubin, Sapphir u. s. w., von denen keiner diese Eigenthümlichkeit von Natur aus besitzt, so schneiden dieselben das Glas fast ebenso gut wie der Diamant, nur unterliegen sie schnellerer Abnutzung; ja man vermag sogar mit glashartem Stahl sehr gut Glas zu schneiden, wenn man der starken Abnutzung dadurch entgegenwirkt, dass man die gleitende Reibung in wälzende verwandelt und dem Werkzeuge die Form einer scharfkantigen rotirenden Scheibe gibt. Solche Werkzeuge sind auch vielfach in Gebrauch; der einzige Nachtheil derselben ausser ihrer rascheren Abnutzung liegt darin, dass der erforderliche Druck zum Schneiden von dünnen Glasplatten etwas zu gross ist.«

Eine hierher gehörige Beobachtung machten auch schon E. H. Weber und W. Weber (1830). »Auf eine Glasröhre von 24,2 Pariser Linien Umfang wurde ein Eisendraht von 0,1455 Pariser Linien Dicke mit einer

Spannung von 4150 Gramm aufgewunden. Nachdem wir den Draht zwei Mal über einander aufgewickelt hatten und nun die Röhre mit einer dritten Windung umgaben, so erschlaffte plötzlich der aufgewundene Draht und eine genaue Untersuchung zeigte, dass die schraubenförmigen Drahtwindungen, durch den ungeheuren Druck, den sie auf die Glasröhre ausgeübt hatten, ein Stück der Glasröhre in dünne Scheiben oder Ringe, welche gleichfalls Fragmente von Schraubenwindungen und die gerade so breit waren, als der Draht dick war, gespalten hatten. Mehrere hatten sich so groß erhalten, dass die Stücke eine ganze Schraubenwindung bildeten. Einige Stücke stellten auch dickere Ringe dar, bei denen es zuweilen gelang, die Spaltung in kleinere schraubenförmige Stücke durch eine kleine Nachhülfe zu vollenden.

»Auf einen Glasstab von $16^3/_4$ Pariser Linien Umfang zehn Mal mit 4250 g Spannung aufgewickelt, brachte der Draht nur feine Riefen auf der Oberfläche hervor, wie Ritzen durch eine Diamantspitze erzeugt.

»Wurde ein Glasstab von 12,9 Linien Umfassung mit Draht von 6250 g Spannung bewickelt, so zersprang derselbe bereits bei Herstellung der siebenten Lage und im Augenblicke des Zerspaltens sah man einige gläserne Kreisscheiben zu Boden fallen. Die Oberfläche des Stabes war da, wo sie nur von sechs Windungen bedeckt war, dennoch allenthalben gespalten und die Sprünge setzten sich bis etwa zu $^1/_4$ der Dicke des Stabes ins Innere fort.«

Nach den Beobachtungen von Reusch (1864) kann man in ähnlicher Weise wie Glas auch eine Eistafel von mäßiger Dicke zerschneiden. Man setzt eine convexe Messerschneide auf und führt sie unter bestimmten Drucke längs der herzustellenden Schnittlinie über das Eis hin, so dass ein glänzender Sprung entsteht. Die Tafel zerspringt dann entweder sofort von selbst längs desselben, oder lässt sich mit großer Sicherheit ähnlich wie Glas längs desselben brechen.

Im warmen Zimmer gelingt wohl die Erzeugung des Sprunges, nicht aber das Abbrechen, weil das Schmelzwasser, welches oberflächlich das Eis bedeckt, alsbald in den Sprung eindringt und darin gefriert.

Die fünfte Art des Ritzens tritt ein, wenn ein sehr rasch bewegter Körper mit einem ruhenden in Berührung kommt. Vermuthlich beruht die Erscheinung darauf, dass die beiden Körper an den Berührungspunkten für einen Moment mit einander verschweißen, dann aber sofort wieder auseinander gerissen werden, wobei nun Stückchen aus dem ruhenden Körper herausgerissen werden. Hierbei ist es nicht nöthig, dass der ritzende Körper grössere Härte besitze, er kann gleiche, ja sogar geringere Härte haben.

Durch eine rasch umlaufende Scheibe (127 Metersek. Peripheriege-

schwindigkeit) aus weichem Eisen kann Stahl zersägt werden (Reese (1877)); Diamant lässt sich mit seinem eigenen Pulver schleifen.

H. Schröder (1887), dem wir interessante Mittheilungen über die technische Bearbeitung des Diamanten verdanken, schreibt hierüber:

»Die erste gröbere Arbeit der Diamantschleiferei besteht meist darin, dass in einer Vorrichtung Stein auf Stein trocken unter Druck gerieben wird, was etwa ein Geräusch verursacht, als ob Jemand mit den Zähnen knirscht. Dabei entsteht ein sehr feiner trockener Staub, welcher zum ferneren Bearbeiten aufgefangen wird und ein ziemlich kostbares Schleifmaterial bildet. . . . . Das schleifende Werkzeug besteht aus einer gusseisernen Planscheibe, welche etwa 25 cm Durchmesser hat, und in einer Minute bis 2600 Umdrehungen macht. . . . . Auf diese Planscheibe trägt man den feingeschlämmten Diamantstaub mit Oel angemacht auf, und lässt den zu schleifenden Diamant durch eine kleine sehr einfache Vorrichtung gegen die rotirende Scheibe andrücken, wobei der erforderliche Druck, nach der Erfahrung des Arbeiters, durch aufgelegte Bleigewichte regulirt werden muss, da derselbe von verschiedenen Faktoren abhängt, die sich nicht gut durch Rechnung finden lassen.«

Ebenso wie beim Ritzen von Krystallen macht sich auch beim Schleifen von Diamanten der Einfluss der Spaltungsrichtungen geltend. »Die Diamantschleifer sprechen von einer Structur des Diamanten, die sie mit der des Holzes vergleichen und sagen, dass er sich, wenn wir diesen Vergleich adoptiren, mit den Fasern, aber nicht gegen dieselben schleifen lasse, und dass es bei der feineren Bearbeitung das Erste ist, durch Versuche, bei denen natürlich die Erfahrung des Arbeiters eine grosse Rolle spielt, die Richtung aufzufinden, in welcher die Faser läuft.«

4. Nachwirkungen.

a) Spannungsrückstände.

Wird eine plattenförmige Substanz, etwa zwischen Prägestempeln, einem lokalen Zwange über die Elasticitätsgrenze hinaus (aber nicht bis zur Plasticitätsgrenze) ausgesetzt, so dass in dem Raume zwischen den beiden Stempeln Fließen der Substanz nach außen eintritt, so erzeugt die austretende Substanz in der umgebenden Masse neue Spannung, um so mehr, je rascher die Deformation erfolgt. Mit der Zeit würde auch diese Spannung bis auf das der Elasticitätsgrenze entsprechende Maß verschwinden; lässt man nun aber plötzlich mit dem Drucke auf die Prägestempel nach, so bringt nun umgekehrt diese Spannung neue Spannung in dem nun entlasteten Theil hervor, so lange, bis sie sich mit der neu erregten im Gleich-

gewicht befindet. Ueberschreitet die so hergestellte innere Spannung das Maß der Elasticitätsgrenze nicht, so kann sie unbeschränkt lange fortdauern. Andernfalls wird sie allmählich bis zu einem durch die Elasticitätsgrenze bestimmten Reste wieder verschwinden.

Die Existenz solcher innerer Spannungen lässt sich bei durchsichtigen Körpern leicht mit Hülfe des polarisirten Lichtes nachweisen, worauf schon Reusch (1867) aufmerksam gemacht hat.

Einen besonders interessanten Fall bleibender Doppelbrechung beobachtete Reusch (1867) beim Durchbohren einer Steinsalzplatte.

»Durchbohrt man eine quadratische Platte in der Mitte, indem man einen kleinen Metallbohrer mit kleinstem Zwange*) zwischen den Fingern dreht, so haben nach beiden Diagonalen bleibende Verdichtungen stattgefunden, und die Platte zeigt im Polarisationsinstrument mit Gypsplatte eine blumenartige Figur, in welcher die Farben ähnlich vertheilt sind, wie in einer Alaunplatte, welche nach Biot die sog. Lamellenpolarisation zeigt ..... Die Ausdehnung und Schönheit der Sternfigur lässt sich durch Aufreiben mit einer runden Feile noch vergrößern; nur muss man die Feile, entgegengesetzt den durch die Feilenhiebe bestimmten Schraubenlinien, unter mäßigem Drucke drehen und häufig mit einer scharfen Bürste reinigen.«

Spezielle Versuche sind in neuerer Zeit namentlich von Klocke (1880), Klein (1884) und Brauns (1886) ausgeführt worden. Letzterer beschreibt die Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Platte von Sylvin senkrecht zu einer Würfelfläche gepresst wurde, mit folgenden Worten:

»Solange die Schraube der Presse angezogen war und die Druckrichtung der kleineren Elasticitätsaxe des eingeschobenen Gypsblättchens parallel war, so erschien die Platte über ihre ganze Ausdehnung hin in einem gleichmäßigen Blau, die kleinere Elasticitätsaxe in der Platte fiel also eigenthümlicher Weise mit der Druckrichtung zusammen, gerade umgekehrt wie beim Steinsalz. Brachte man die Platte ein wenig aus dieser Lage, so traten deutlich Streifensysteme hervor. Vollkommene Auslöschung der Platte trat in keiner Lage ein. Löste man die Schraube, so wurde die Doppelbrechung merklich schwächer, nur nicht in der Richtung der Streifen, welche jetzt erst besonders gut hervortraten. Die je in derselben Richtung verlaufenden Streifen erschienen wie beim Steinsalz nach Einschaltung des Gypsblättchens bald blau, bald gelb, es haben also auch hier abwechselnd Verdichtungen und Verdünnungen der Masse stattgefunden.« (Unter Verdichtungen und Verdünnungen sind hierbei wohl bleibende Druck- und Zugspannungen zu verstehen, da

*) Reusch fand später, dass diese Vorsicht unnöthig ist.

eine Aenderung der Dichte unter solchen Verhältnissen nicht nachweisbar ist.)

Vielleicht wäre es auf Gruud derartiger Beobachtungen, wenigstens bei krystallinischen Substanzen, möglich, die Elasticitätsgrenze numerisch zu bestimmen, indem man nur nöthig hätte, abzuwarten, bis die Polarisationserscheinungen constant geworden sind und dann aus der bekannten Beziehung zwischen Doppelbrechung und Druck die maximale vorhandene Spannung zu berechnen. Die ihr entsprechende Schubkraft wäre die Elasticitätsgrenze der untersuchten Substanz für die herrschende Temperatur. Beim Erwärmen dürften in den meisten Fällen die Spannungen abnehmen, die Elasticitätsgrenze sich also erniedrigen.

Mit den optischen Anomalien von gepresstem Steinsalz steht vielleicht auch die blaue Farbe, die manche Steinsalzstücke zeigen, in Zusammenhang, welche schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, ohne dass diese bis jetzt zu einem klaren Ergebnis geführt hätten.

Wittjen und Precht*), welche sich besonders eingehend mit dieser Frage befassten, kommen zu dem Resultat, dass die Färbung nicht durch irgend einen eingemengten Farbestoff bedingt sein könne, sondern höchstens durch äußerst feine, mit Gas erfüllte Hohlräume, wobei aber die Menge des eingeschlossenen Gases nur sehr unbedeutend sein kann. Ebenso merkwürdig ist eine von v. Lasaulx (1879) bei Chlorsilber beobachtete Erscheinung, dass nämlich bei dieser Substanz bleibende Deformation nicht nur dauernde Doppelbrechung hervorruft, sondern dass die Substanz zugleich gefärbt wird und zwar dichroitisch (blau und rosaroth). Nach längerem Liegen verschwindet die so erzeugte Farbe, tritt aber beim Erwärmen von Neuem auf.

Auch bei Eis wurde anomale Doppelbrechung beobachtet. Klocke (1880) schreibt hierüber:

»Die aus regelmäßig gebautem Eise senkrecht zur optischen Axe geschliffenen Platten, welche in convergentem polarisirten Lichte durch ihre ganze Ausdehnung das schönste einaxige Interferenzbild zeigten, wurden in parallelem Lichte niemals und in keiner Stellung einer Horizontaldrehung dunkel, wie es der Fall sein müsste, wenn keine Structurstörungen vorhanden wären ..... Dieselben zeigten sich dabei weiß und hellblau unregelmäßig gefleckt, mit nur wenigen schwarzen Partien untermischt. Diese verschiedenen Farben verliefen durch zart verwaschene Uebergänge ganz allmählich in einander, sich darin aufs bestimmteste von einem Aggregat mit dessen scharfen Individuumsgrenzen unterscheidend. Beim Drehen der Platten zwischen den Nicols wandern im

*) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1454, 1883.

entgegengesetzten Sinne der Drehung unregelmäßig gebogene schwarze Banden durch das Gesichtsfeld.«

Sehr bekannt ist die dauernde Doppelbrechung, die manche durchsichtige organische Stoffe, z. B. Transparentseife, Gelatine etc., durch Druck erhalten. Groth (phys. Kryst. p. 133) empfiehlt hierzu eine Mischung von Wachs und Harz zwischen zwei Glasplatten zu pressen. Bringt man dieselbe in ein Polarisationsinstrument mit convergentem Licht, so zeigt die Platte sehr schön die Interferenzfigur eines einaxigen Krystalls.

Auf der Deformation durch ritzende Spitzen beruht auch die merkwürdige Eigenschaft der sog. japanischen oder magischen Spiegel, Figuren, welche sich auf ihrer Rückseite befinden und auf der spiegelnden Fläche selbst nicht erkennbar sind, wiederzugeben, wenn man mittelst derselben Licht auf eine weiße Wand wirft.

Zuerst wurde auf diese Erscheinung wohl von Brewster, Arago und Babinet aufmerksam gemacht. Später haben sich zahlreiche andere Physiker damit beschäftigt, so: Stan. Julien (1847), Séguier, Person, Maillard (1853), Atkinson, Derbishire, S. P. Thompson, Parnell, Masse, Ayrton und Perry (1878), Bertin und Duboscq (1880), Laurent (1881), Bertin (1881) und Muraoka (1885).

Muraoka erklärt die Erscheinung durch »Mege« - Wirkung, d. h. dadurch, dass geschliffene Metallplatten das Bestreben haben, auf der geschliffenen (geritzten) Fläche convex zu werden, welches um so mehr zur Geltung kommt, je geringer die Dicke der Platte ist. Wird also eine Metallplatte, welche an einzelnen Stellen dick, an anderen dünn ist, geschliffen, so werden die dünnen Stellen schwach convex, was sich nicht durch den direkten Anblick zu erkennen gibt, wohl aber wenn die Platte Licht auf einen Schirm reflektirt. Muraoka stellte eine derartige Spiegelplatte her, bei der die Vertiefungen auf der Rückseite zunächst mit Wood'schem Metall ausgefüllt waren. Dieselbe zeigte die Wirkung auf das reflektirte Licht nicht. Wurde nun aber das leichtflüssige Metall ausgeschmolzen, so trat sie sofort hervor, so schön und deutlich, wie man überhaupt wünschen konnte.

Blasius (1886) macht darauf aufmerksam, dass schon ein gewöhnliches Deckgläschen als magischer Spiegel wirken kann, wenn man mit dem Diamant einige Zeichnungen darauf gravirt und alsdann von der entgegengesetzten Seite Licht reflektiren lässt. Wird die Zeichnung statt mittelst des Diamants mit Flusssäure hergestellt, so bleibt die Wirkung aus.

Früher wurde erwähnt, dass gespannte Körper eine Aenderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, z. B. des thermo-elektrischen Verhaltens, zeigen. Dies gilt auch von bleibend deformirten

Körpern, und es mögen die Aenderungen theilweise durch rückständige innere Spannungen bedingt sein. Bei der Unmöglichkeit, die letzteren bei Metallen durch Polarisationserscheinungen aufzufinden und zu messen, dürfte es sehr schwierig sein, in dieser Hinsicht zu klaren Resultaten zu gelangen, da eben jene Aenderungen fast ausschließlich bei Metallen zu beobachten sind. (Vgl. G. Wiedemann, Elektricität.)

Auffällige Erscheinungen, die muthmaßlich durch derartige innere Spannungen bedingt sind, zeigen sich auch bei Torsion eines Drahtes. G. Wiedemann und Warburg fanden, dass ein permanent tordirter Draht durch Belastung einen Theil seiner permanenten Torsion verliert. Durch wiederholte Belastung und Entlastung wird schließlich ein Endzustand erreicht, bei welchem eine solche Aenderung nicht mehr eintritt. »Wenn man den Draht in diesem Zustande belastet, so tordirt er sich (nach Warburg 1879) und kehrt nach Fortnahme der Belastung in seine alte Lage zurück.« Dasselbe tritt ein, wenn auf den Draht tordirende Kräfte wirken und durch wiederholte Belastung und Entlastung den Beobachtungen von Wiedemann gemäß endgültige permanente Torsion erreicht ist. Solche Erscheinungen sind, wie Warburg näher nachweist, nur bei anisotropen Körpern möglich.

Oben wurde bemerkt, dass die inneren Spannungen, wenn dieselben die Elasticitätsgrenze überschreiten, sich mit der Zeit ändern, d. h. abnehmen, bis schließlich auch die höchste derselben nur noch den Werth der Elasticitätsgrenze besitzt. Wahrscheinlich beruhen hierauf manche merkwürdige Beobachtungen, die man bei deformirten Metallen gemacht hat. So beobachtete schon Bauschinger (1877), dass ein stark belasteter Stab nach der Entlastung im Laufe mehrerer Tage eine Erhöhung der Elasticitätsgrenze erfährt.

Dittmar (1885) theilt in einem Vortrage ähnliche Beobachtungen mit, die bei der Fabrikation von Springfedern gemacht wurden. Die betreffende Stelle in einem Referate über diesen Vortrag lautet wörtlich:

»Hierbei hat man nun die Beobachtung gemacht, dass ein für solche Zwecke erfahrungsmäßig vorzüglich geeigneter Stahlwalzdraht, wenn er zu verkupferndem Springfederndraht verzogen und gleich oder bald nach dem Ziehen zu Springfedern verarbeitet wurde, vielfach sehr ungünstige Resultate ergab — die wiederholt zu Zweifeln an der richtigen Qualität des Stahls und zu Differenzen zwischen den Stahllieferanten und den Drahtwerken Veranlassung gegeben haben. Man konnte bemerken, dass solcher Stahldraht bereits beim Drehen der Springfedern brach, geschweige denn das Knoten der Springfederenden vertrug — und wieder konnte man beobachten, dass derselbe fertig gezogene, verkupferte Stahldraht, wenn er nach dem Ziehen längere Zeit, 6—8 Tage

oder mehr, ruhig gelegen hatte und dann zu Federn weiter verarbeitet wurde, sich ohne Fehl drehen und ganz vorzüglich knoten ließ.

»Es ergab sich aus diesen Beobachtungen die wichtige Thatsache, dass die Spannungen, welche durch das mehrfache Ziehen in den Stahldraht hineingebracht waren und denselben brüchig und zur weitern Verarbeitung unfähig gemacht hatten, sich durch das ruhige Liegen, wenn nicht verloren, so doch so weit herabgemindert hatten, dass eine ordnungsmäßige, verlustfreie Weiterverarbeitung zu Springfedern ermöglicht war. .... Walzdraht, gleich nach erfolgter Beizung in der Drahtzieherei verzogen, erscheint vielfach spröde und brüchig, während derselbe Draht, wenn er nach dem Beizen längere Zeit geruht hat, sich in vollständig befriedigender Weise ausziehen läßt. In diesem Falle ist der Draht durch die Behandlung mit der verdünnten Schwefelsäure in eine Spannung gerathen, die ebenfalls durch längeres Ruhen des gebeizten Drahtes sich wieder bis zu einem gewissen Grade verliert.«*)

Hierher gehört auch eine bekannte Erfahrung, die jedem bekannt sein dürfte, der schon mikroskopische Deckgläschen mittelst des Diamants sich zurecht geschnitten hat, dass solche Gläschen bei unrichtiger Handhabung des Diamants nur einen schwachen Eindruck bekommen, dann aber nach einiger Zeit plötzlich von selbst längs der eingedrückten Furche springen. Schröder (1887) theilt Aehnliches mit:

»Wer engliegende Theilungen auf Glas hergestellt hat, zumal solche, bei denen Linien sich kreuzen, wird nicht selten die unangenehme Erfahrung gemacht haben, dass nach bereits vollendeter Arbeit die Striche anfangen auszusplittern. Dieser Fehler wird meist irrthümlicherweise auf eine schlechte Kühlung des Glases geschoben. Eine solche ist freilich, besonders wenn das Glas sehr hart ist, nicht ohne schädlichen Einfluss, jedoch nicht der eigentliche Grund dieser unangenehmen Erscheinung. Dieselbe tritt nämlich auch bei gut gekühltem spannungsfreien Glase bei engen Theilungen jedesmal dann auf, wenn der Diamant stumpf und zu stark belastet war. Statt die Furchen rein in das Glas zu schneiden, presst er dieselben dann zum Theil nur ein, und sobald nun die elastische Nachwirkung des Glases nach geschehener Arbeit sich geltend macht, dehnt sich das zusammengepresste Glas aus, und da es durch den Diamant theilweise eingeschnitten ist, springt es aus.«

»Ein leicht anzustellender Versuch, der mir von Hrn. Wenham mitgetheilt wurde, stellt die Sache leicht klar. Auf einem gut polirten Stück Spiegelglas (das frei von Schrammen ist) vermag man mittels eines fein polirten glasharten Polirstahles, der in einer stumpfen kugelförmigen Spitze endigt, mit mäßigem Druck sowohl Schrift wie auch

*) Hier handelt es sich indess wahrscheinlich um Brüchigwerden durch Aufnahme von Wasserstoff beim Beizen.

Theilung anzubringen, ohne die polirte Glasfläche selbst zu verletzen. (Eine etwaige außerdem noch stattfindende Verletzung wird sofort durch die bekannten »Hauchbilder« sichtbar gemacht.) An der betreffenden Stelle ist das Glas wie comprimirt und zwar nach Ausgleich der elastischen Nachwirkung dauernd. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine solche Glasplatte unter ein schwaches Polarisationsmikroskop bringt, indem man, etwa durch eine Selenit- (Gyps-) Platte, das Sehfeld gefärbt hat. Es erscheint dann die Theilung bezw. Schrift durch die Polarisation der zusammengepressten Stelle in der der Spannung des Glases entsprechenden Färbung.«

Eigenthümlich sind auch die Zeichnungen, die man auf sorgfältig geschliffenen und polirten Quarzplatten wahrnimmt. Cornu (1884) hat nachgewiesen, dass sie von Erhöhungen und Vertiefungen auf der Fläche herrühren, und es gelang ihm, selbst Abdrücke in Selen davon herzustellen. Er vermuthet, daß sich die Unebenheiten erst nachträglich nach dem Schleifen ausbilden.

b) Elastische Nachwirkung.

Wird ein Draht tordirt, so wird die Elasticitätsgrenze naturgemäß in der äußersten Schicht zuerst überschritten. Hier tritt also bereits bleibende Deformation ein, während der Kern des Drahtes nur elastisch deformirt ist. Lässt nun die tordirende Kraft nach, so ertheilt das elastisch tordirte Innere der bleibend deformirten Hülle eine entgegengesetzte Torsion, bis die geweckte Gegenkraft ausreicht, dies zu verhindern. Ueberschreitet die so geweckte innere Spannung die Elasticitätsgrenze, so wird sie mit der Zeit schwächer werden und von einer weiteren Rückdrillung des Drahtes begleitet sein.

Ein solches Verhalten beobachtet man in der That bei den meisten tordirten Drähten und analoges auch bei gebogenen Stäben. Hierbei ist nun aber wohl zu beachten, dass die Erscheinung sich nicht immer durch vorhandene innere Spannungen erklärt, sondern ein durchaus selbständiges Phänomen ist, welches bei jeder Deformation, auch solchen, bei welchen an keinem Punkte des Körpers die Elasticitätsgrenze überschritten wird, sich findet und ganz einfachen und strengen Gesetzen folgt, nämlich die sogenannte elastische Nachwirkung. Die so bezeichnete Erscheinung wurde entdeckt von W. Weber (1835), später näher untersucht von F. Kohlrausch (1861, 1866 und 1875), Neesen (1874), O. E. Meyer (1874), Messer (1878), Hesehus, Tammen (1882) u. A.*).

F. Kohlrausch, dem man besonders ausgedehnte Untersuchungen

*) Historische Uebersicht siehe Th. Nissen, Inaug.-Diss. Bonn 1880.

bezüglich derselben verdankt, fasst seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

1) Wenn die Gestalt eines festen elastischen Körpers durch äußere Kräfte geändert wird, so setzen die Moleküle*) einem Theile der Bewegung (wahrscheinlich der Drehung ihrer Axen) einen Widerstand entgegen, vermöge dessen der neue Gleichgewichtszustand erst nach längerer Zeit, streng genommen mit dieser asymptotisch erreicht wird. Unter günstigen Umständen ist noch nach Monaten die Bewegung deutlich erkennbar. Man muss demnach sowohl theoretisch wie praktisch zwischen scheinbarer und wirklicher, temporärer und schließlicher Ruhelage unterscheiden.

2) Diese elastische Nachwirkung ist nach Größe und Verlauf bei verschiedenen Substanzen verschieden. Sie ist an allen untersuchten Körpern wahrgenommen, am stärksten an denen organischen Ursprungs. Bei der Seide beträgt die Aenderung durch Nachwirkung mehr als die Hälfte der plötzlichen. Bei dem Glase und bei Metallen erreicht sie den Betrag von mehreren Procenten.

3) Von den dauernden Veränderungen durch Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze scheint sie unabhängig zu sein.

4) Die Geschwindigkeit der Gestaltsänderung ist allgemein dem Abstande x aus der Ruhelage direkt, umgekehrt dagegen einer Potenz der der Zeit t, von dem Augenblicke der primären Veränderung an gerechnet, proportional. Hiernach wird der Abstand dargestellt durch die Formel:

$$-\frac{dx}{dt} = \alpha \frac{x}{t^n}, \qquad x = C.e^{\frac{\alpha}{n-1} t^{1-n}}.$$

5) Bei der Ausdehnung reducirt sich die Potenz der Zeit allgemein auf die erste, bei der Torsion wenigstens für kleinere Verschiebungen; wonach man hat:

$$-\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{x}{t}, \qquad x = \frac{c}{t^\alpha}.$$

6) Die Größe α hat für verschiedene Substanzen einen verschiedenen Werth, ist aber für denselben Körper constant. Sie kann danach als der Coefficient der elastischen Nachwirkung bezeichnet werden. (Die Ausdehnung hat für den Cocon 0,1719, die Torsion für den Messingdraht 0,1643 und für den Silberdraht 0,3875 als den Werth der Coefficienten ergeben.)

7) War ein Draht T Minuten lang um den Winkel φ tordirt und wird nun plötzlich detordirt, so bleibt durch die Nachwirkung eine erst allmählich verschwindende Elongation x des Wagebalkens von der

*) Da Kohlrausch diese Sätze ausdrücklich als »Beobachtungsresultate« bezeichnet, so bedeutet Molekül hier nur ein sehr kleines Theilchen des Körpers.

schließlichen Ruhelage zurück, welche sich für die Zeit t Minuten nach der Detorsion innerhalb der sub 5 erwähnten Grenzen und unter Voraussetzung einer bestimmten Temperatur darstellen lässt durch:

$$x = k \cdot \varphi \cdot T^p \cdot \frac{1}{t^\alpha},$$

worin alle Coefficienten nur von der Drahtsorte abhängig sind. (Für den Silberdraht ist bei der Temperatur $+ 12,5°$ C. $k = 0,0010058$, $p = 0,587$ gefunden.)

8) Die Nachwirkung wächst mit der Temperatur τ*). Unter den Verhältnissen von Nr. 7 ändert sich α in mittlerer Temperatur nicht; k dagegen hat bei constantem φ und T für $+ 21°$ C. etwa den doppelten Werth wie für 0° und wächst nahezu nach der Formel:

$$k = k_1 (\tau + 21°,5).$$

Genauer wird es durch eine nicht lineare Funktion dargestellt, da in erhöhter Temperatur die Zunahme beschleunigt zu werden scheint.

9) Eine Vermehrung der Temperatur, während die Theilchen sich vermöge der elastischen Nachwirkung ihrer endlichen Gleichgewichtslage nähern, erhöht ihre Geschwindigkeit. Durch die Wärme wird demnach entweder der Widerstand vermindert, oder, was wahrscheinlicher sein dürfte, die Kraft, welche die Moleküle in ihre Gleichgewichtsstellung zu drehen strebt, vermehrt.

Braun (1876) fand, dass zwei Nachwirkungen in verschiedener Richtung sich unterstützen, wenn sie gleichzeitig eintreten, dass hingegen, wenn die eine nachfolgt, die erste durch die zweite vermindert wird. Bezüglich der von F. Kohlrausch beobachteten Superposition der elastischen Nachwirkungen vergleiche man das Kapitel über Gallerten.

Von den Resultaten, zu welchen Hesehus gelangt ist**), erscheinen zwei besonders bemerkenswerth:

»Die elastische Nachwirkung ist bei einem Bleidrahte beträchtlich im Vergleich mit der bei anderen Metallen. Zieht man unter anderem die Beobachtungen von Neesen über die Drillung und die Versuche von Warburg über die Erwärmung der Körper in Folge ihrer Schwingungen in Betracht, so kommt man zu dem Schlusse, dass unter den Metallen das Blei die größte elastische Nachwirkung besitzt.« Und: »Es zeigte sich, dass, wenn die Deformation nur sehr kurze Zeit dauert, die elastische Nachwirkung völlig unmerklich ist, d. h. dass, wenn der Kautschuk nur auf einen Moment ausgedehnt und sofort wieder sich selbst überlassen wird, er sofort wieder seine ursprüngliche Länge annimmt. Dieser Umstand erklärt die bekannte Erscheinung, dass, wenn z. B. eine Brodkugel mit großer Kraft gegen die Diele geschleudert wird, sie

*) Cf. pag. 115.

**) Beibl. zu Wiedemann's Ann. 1883, p. 654.

ihre Form nicht verändert. Bei anhaltender Wirkung selbst geringer Kräfte kann dagegen sogar die Form eines spröden Körpers geändert werden.«

Aus der letzteren Bemerkung ersieht man, dass Hesehus keinen Unterschied macht zwischen elastischer und bleibender Deformation.

Bei den gewöhnlichen Methoden zur Beobachtung der elastischen Nachwirkung ist es nicht wohl möglich, das Verhalten des Körpers in dem Momente unmittelbar nach der Entfernung der deformirenden Kräfte zu untersuchen. Auf Veranlassung von Warburg hat Messer (1878) zu diesem Zwecke Beobachtungen an schnell schwingenden Stäben gemacht, welche ihre Schwingungen selbstthätig durch photographische Wirkung auf eine Platte aufzeichneten, so dass man aus den Schwingungscurven die jeweilige Gleichgewichtslage für jeden beliebigen Zeitpunkt ableiten konnte. Das Ergebnis war, dass die Formel von Kohlrausch auch für die Zeiten unmittelbar nach Beginn der Schwingungen gültig ist. Nur geringe Uebereinstimmung zeigten indess die nach dem Princip der Superposition für combinirte Deformationen berechneten Werthe mit den Beobachtungen.

Ferner wurden bei einigen Versuchen, was von besonderem Interesse scheint, allerdings nur sehr schwache Nachwirkungen beobachtet unter Umständen, bei denen dauernde Deformation ausgeschlossen war.

G. Wiedemann (1858, 1859, 1864, 1879) führte vergleichende Untersuchungen zwischen elastischer und magnetischer Nachwirkung aus, und kommt zu dem Resultate, dass eine gewisse Analogie besteht: »Die elastische Nachwirkung bei Biegung wird durch Erschütterungen, resp. Erwärmungen vermindert.« »Wird der Stab erschüttert, während er unter dem Einflusse des biegenden Gewichtes steht, so nimmt seine elastische Nachwirkung zu.«

G. Weidmann (1886) kommt (bei Glas) zu folgenden Resultaten:

1) »Die elastische Nachwirkung d. h. »die zu einer bestimmten Zeit nach dem Entspannen noch vorhandene Entfernung von der ursprünglichen Gleichgewichtslage, dividirt durch die anfängliche Entfernung von derselben« ist bei gleicher Belastungsdauer und constanter Temperatur unabhängig a) von der Größe der vorangegangenen Biegung (Neubestätigung des Resultates von Herrn F. Kohlrausch), b) von den Dimensionen des benutzten Materials.

2) Es ist nachgewiesen, dass die elastische Nachwirkung des Glases mit erhöhter Temperatur abnimmt.

3) Glas von grosser, resp. geringer thermischer Nachwirkung zeigt auch grosse, resp. geringe elastische Nachwirkung und umgekehrt.

4) Es ist gezeigt, dass die elastische (ebenso wie die thermische) Nachwirkung des Glases in Beziehung zu der chemischen Zusammensetzungs teht; dass Kali-Natronglas viel erheblichere und langsamer ver-

laufende elastische Nachwirkung hat, als reines Kali-, resp. reines Natronglas; und dass die elastische Nachwirkung bei reinem Kaliglas geringer ist als bei reinem Natronglas.

5) Durch die vorliegenden Versuche ist es wahrscheinlich gemacht, dass die elastische Nachwirkung nach verschiedenartiger Deformation (Biegung, Druck, Torsion) unter denselben Bedingungen gleich ist.«

Unter den krystallisirten Körpern ist auch zu Untersuchungen über elastische Nachwirkung vorzugsweise das Eis geeignet. K. R. Koch (1885) hat bei einem Stab von 31,4 cm Länge, 10 mm Dicke von 20 mm Breite, dessen Längsaxe parallel zur Gefrierfläche (also senkrecht zur Hauptaxe) lag und der sechs Stunden lang in der Mitte mit 250 g belastet war, während die Enden auf Lagern ruhten, die Formänderungen nach der Entlastung zwölf Stunden lang verfolgt.

Es zeigte sich kurz nach der Entlastung ein rasches Zurückgehen der Biegung, das bald immer langsamer wurde, und sich asymptotisch einer Grenze näherte. Die Durchbiegung wurde mittelst eines Spiegelfühlhebels gemessen, bei einer Lufttemperatur von — 12,5° bis — 15° C. Der Rückweg der Biegung sofort nach der Entlastung betrug 15,0 Skalentheile. Die Abnahme pro Minute in den folgenden Stunden betrug dann anfänglich 2,3, schließlich 0,5 Skalentheile.

Der Fühlhebel bestand aus einem dreieckigen Stück Eisenblech, mit unter den Ecken angelötheten kurzen Nähnadelspitzen als Füßchen. Zwei derselben, über welchen auf das Blech parallel zu ihrer Verbindungslinie der Spiegel befestigt war, standen auf einer in Glas eingeritzten Linie; die dritte symmetrisch zu den beiden andern liegende ruhte auf dem zu untersuchenden Stabe. Der Abstand der Spitzen konnte leicht durch Abdrücken derselben auf ausgespanntem Papier und Ausmessen der Entfernungen der Eindrücke bestimmt werden.

c) Nachwirkung in Folge von Temperaturänderung.

In manchen Fällen kann auch die Nachwirkung durch gehinderte Wärmezu- oder Ableitung bedingt sein.

Jede Formänderung eines elastischen Körpers ist nämlich mit einer Wärmebindung oder Entbindung verbunden, welche nach den Sätzen der Thermodynamik der Größe nach bestimmt werden kann. (W. Thomson 1855.) Selbst ein ganz vollkommen elastischer Körper wird also bei Einwirkung eines Zwanges nicht momentan seine endgültige Form annehmen, sondern erst nachdem sich die Temperatur wieder mit der der Umgebung ausgeglichen hat. Ebenso wird er beim Nachlassen des Zwanges nicht momentan in seine frühere Form zurückkehren.

Versuche über diese Temperaturänderungen sind insbesondere bei Drähten ausgeführt worden.

Die ersten Beobachtungen hierüber hat W. Weber (1830) angestellt, indem er aus den Veränderungen der Tonhöhe bei Saiten schloss, dass Spannung der Saiten mit einer Temperaturerniedrigung, Entspannung mit Temperaturerhöhung verbunden sein müsse. W. Thomson bestimmte die Größe der Temperaturänderungen auf Grund der Sätze der Thermodynamik (1852 und 1858). Joule (1857) fand die Formel bestätigt bei runden 6 mm dicken, 30 cm langen Stäben aus verschiedenen Metallen. Edlund (1865) dagegen und Dahlander (1872) fanden, dass sie in gewisser hier nicht näher zu besprechender Weise modificirt werden müsse.

Ganz nebenbei bemerkt auch Edlund (1862), dass bei Belastungen über die Elasticitätsgrenze eine gerade umgekehrte Wirkung eintritt, insofern, sobald bleibende Deformation d. h. Fließen eintritt, wie auch nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ohne weiteres zu erwarten, an Stelle der Temperaturerniedrigung Temperaturerhöhung tritt. Es ist diese Erwärmung der Metalle eine bei Proben über Festigkeit von Metallen häufig beobachtete Erscheinung und kann ohne weitere Apparate leicht dadurch erkannt werden, dass man zwei gleichartige Stäbe, von welchen der eine gedehnt wird, gleichzeitig berührt. Beim Durchreißen soll die Erhitzung zuweilen bis etwa 60° steigen, so dass man die Bruchflächen nicht mehr mit der Hand berühren kann*). Forchheimer macht darauf aufmerksam, dass möglicherweise diese Temperaturänderungen zu einer exakten Bestimmung der Elasticitätsgrenze verwerthet werden können und stellte auch eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung an. Von diesen Versuchen sei nur mitgetheilt, dass Eisendraht von 1,34 mm Durchmesser bei Spannungen bis zu 11,1 kg sich abkühlte, von 11,1 bis 32,6 kg der äußersten möglichen Belastung sich erwärmte, und zwar in gleichem Maße wie die Dehnung wuchs, immer rascher.

5. Volumelasticität.

a) Permanente Verdichtung.

Betrachten wir ein kleines Volumelement eines einem äußeren Zwange unterworfenen festen Körpers, innerhalb dessen nirgendwo die Spannungen die Elasticitätsgrenze überschreiten, z. B. ein Element an einer Stelle dicht unter dem Stempel bei dem früher besprochenen Process

*) Literatur hierüber siehe Forchheimer, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure. 1885.

des Stanzens. Solange eine bleibende Deformation noch nicht eingetreten ist, können offenbar unter Umständen die Kräfte auf der Oberfläche dieses Volumelements derart vertheilt sein, dass sie dasselbe zu verkleinern oder zu vergrößern streben. In besonders hohem Maße tritt dies dann ein, wenn der Stempel rasch niedersinkt und der Körper unten unterstützt ist, wie beim Hämmern eines Körpers auf einem Ambos, wo die Stelle des Stempels durch den Hammer vertreten wird, oder beim Einpressen eines Körpers in einen am Ende geschlossenen Cylinder, in welchem Falle bleibende Deformation dadurch vermieden wird, dass das Gleiten in Folge des Widerstandes der Cylinderwände verhindert oder wenigstens sehr erschwert ist.

Früher glaubte man, namentlich in technischen Kreisen, dass unter solchen Umständen die gepressten Volumelemente bei genügender Stärke der Pressung eine dauernde Verdichtung erleiden. Indem man völlig übersah, dass Verschiebungselasticität und Volumelasticität zwei völlig verschiedene Dinge sind, glaubte man, dass ebenso wie erstere eine Grenze besitzt, bei deren Ueberschreitung bleibende Deformation eintritt, so auch ähnliches eintrete bei der allseitigen Compression. Die tägliche Erfahrung schien diese Meinung zu bestätigen. In mechanischen Werkstätten werden in vielfältigster Weise Metalle durch Schmieden, Hämmern, Pressen, Prägen etc. verdichtet, wo immer dieselben gegen Abnutzung geschützt sein sollen, wie z. B. messingene oder kupferne Walzen für Zeugdruck, Münzen u. dergl., und wer jemals ein Stück gegossenes und ein Stück gezogenes oder gewalztes Messing mit der Feile bearbeitet hat, wird sehr deutlich den Unterschied der Dichte gefühlt haben, wenn auch, wie schon früher bemerkt, diese Aenderungen zum Theil nicht wirklich durch Aenderung der Dichte, sondern vielmehr der Härte bedingt sind.

Freilich wusste man auch andererseits schon lange, dass man bei undurchsichtigen Körpern, wie es die hier in Betracht kommenden Metalle sind, nie versichert sein kann, ob dieselben nicht im Innern von Guss herrührende Hohlräume enthalten, und ob nicht die beobachtete Zunahme des spezifischen Gewichtes beim Hämmern und Pressen nicht in einfacher Weise sich darauf zurückführen lasse, dass in Folge des starken Druckes lediglich die Masse so deformirt wird, dass diese Hohlräume zusammenschrumpfen und schließlich völlig verschwinden.

Brisson (1787) ließ z. B. aus einem großen Goldbarren ein möglichst dichtes Stück herausschneiden. Das spez. Gewicht ergab sich zu 19,2581. Nachdem nun dieses Stück mit Hammerschlägen bearbeitet worden war, fand sich das spez. Gewicht = 19,3617.

G. Rose (1848) fand bei Wiederholung dieses Versuchs die spez. Gewichte: 19,2689 und 19,3202. Für Gold, welches chemisch aus verschiedenen Lösungen niedergeschlagen war, also keine Hohlräume ent-

hielt, fanden sich die Werthe: 19,4791 bis 20,6882. (Die großen Abweichungen der letzten Zahlen unter sich erklärt G. Rose durch eine Verdichtung der Flüssigkeit auf der Oberfläche der Pulver.)

Kohn (1853) zeigte die Porosität von Kupfer dadurch, dass er einen massiven Kupfercylinder axial durchbohrte, auf 9 Linien Weite und 2 Linien Wanddicke auszog und dann Alkohol mit einer Kraft von 48 Atmosphären hineinpresste. Derselbe drang durch die Poren hindurch, so dass das Rohr feucht wurde. Mit Wasser gelang der Versuch nicht. (Bekanntlich haben auch schon die Florentiner Akademiker Wasser durch die Poren einer Silberkugel hindurchgepresst.)

Aehnliche Versuche wurden noch in mannigfacher Wiederholung ausgeführt.

Trotzdem nun hierdurch erwiesen war, dass Hohlräume selbst in scheinbar dichten und stetig zusammenhängenden Metallen vorkommen und wohl geeignet sind die beobachteten bleibenden Deformationen durch allseitigen Druck zu erklären, blieb die Frage dennoch eine offene. In W. Thomson und Tait*) findet sich z. B. noch folgende Definition, welche Verschiebungs- und Volumelasticität zugleich umfasst:

»Ein vollkommen elastischer Körper ist ein Körper, welcher, wenn er in irgend einen Deformationszustand gebracht ist, zu allen Zeiten denselben Zwang erfordert, um in diesem Zustande zu bleiben, wie lange er auch deformirt geblieben sein mag, oder wie schnell er auch aus einem Zustande anderer Deformation, oder aus seinem undeformirten Zustande in den betrachteten Zustand versetzt sein mag. Nach dem früher angegebenen Plane für die Behandlung der abstrakten Dynamik ignoriren wir hier die Temperaturveränderungen im Körper. Wenn wir jedoch die Bedingung hinzufügen, dass die Temperatur absolut unverändert bleibe, oder dass der Körper nach den Aenderungen seiner Deformation eine bestimmte Temperatur wieder annehme, so erhalten wir eine Definition der als vollkommene Elasticität bezeichneten Eigenschaft, welche hervorragend elastische Körper in hohem Grade besitzen; in aller Strenge genügen dieser Definition alle Flüssigkeiten; es genügen ihr vielleicht auch einige reale feste Körper, wie homogene Krystalle.«

Erst die Versuche von W. Spring (1885) haben den klaren Nachweis geliefert, dass alle festen Körper, sobald deren Poren durch genügend starkes Zusammenpressen verschwunden sind, sich bezüglich der Volumänderung als völlig elastisch verhalten, während es dagegen für die Verschiebungselasticität stets eine bestimmte Grenze gibt, bei deren

---

*) Handbuch der theoretischen Physik. Braunschweig 1871. II, p. 202.

Ueberschreitung der Stoff unter dem Einfluss der auf ihn wirkenden Kräfte zu fließen beginnt.

Der Apparat, dessen sich Spring bediente, besteht aus einem soliden Gestell aus Gusseisen und Eichenholz, Fig. 73, welches hinreichend kräftig ist, um an der Stelle, wo der Druck ausgeübt wird, einer Pressung von 30 000 Atm. zu widerstehen. Dasselbe besteht aus einem eiser-

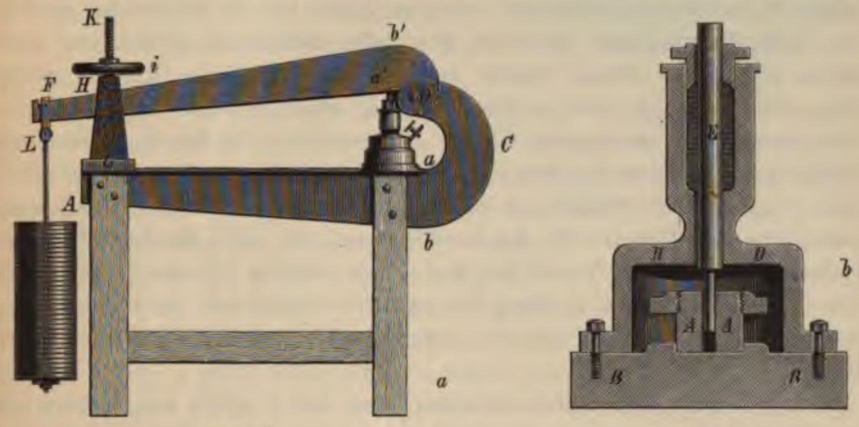


Fig. 73. Fig. 74.

nen Träger von T-förmigem Querschnitt von 1,3 m Länge und 3 cm Dicke, welcher bei ab eine Höhe von 24 cm, bei A von 18 cm besitzt. Derselbe wird von vier eichenen Füßen getragen, welche unter sich durch Querstäbe verbunden sind. (Höhe 1,03 m.) Der eiserne Träger krümmt sich von ab an, wie die Figur zeigt, um schließlich in einem Gelenk zu endigen, durch welches damit der Hebel, der den Druck ausüben soll, verbunden ist. Dieser besteht aus Schmiedeisen, ist zwischen Unterstützungspunkt und Angriffspunkt der Kraft 1,5 m lang und 2 cm dick und an der gefährlichsten Stelle $a'b'$ 20 cm breit, am äußersten Ende dagegen nur 5 cm. Dieses freie Ende gleitet in einer Führung und kann mittelst eines Bügels und der Schraube K so langsam wie nöthig gesenkt werden. Die Gewichtsstücke zum Belasten des Hebels sind gusseiserne Scheiben, die in bekannter Weise auf einen Träger L aufgeschichtet werden. Der Theil des Apparates, in welchem der Druck ausgeübt wird, in Fig. 74 besonders abgebildet, besteht aus Gussstahl und ist ein Cylinder von 38 mm Durchmesser und 50 mm Höhe, längs der Axe durchschnitten und der Länge nach genau in der Axe durchbohrt. Die Zweitheilung ist nöthig, um die gepressten Substanzen leicht herausnehmen zu können. Die beiden Hälften AA des Cylinders passen genau in eine Höhlung des Gussstückes BB von 22 cm Durchmesser und 5 cm Dicke, welches bei a (Fig. 73) angebracht ist. Um zu ver-

hindern, dass die beiden Hälften des Cylinders oben auseinanderweichen, ist die äußere Fläche des Cylinders *A* konisch gearbeitet und eine kräftige Schraubenmutter von 9 cm Durchmesser gestattet, die beiden Theile unveränderlich fest gegen einander anzuziehen. In die Höhlung wird ein kleiner Kolben eingetrieben, auf welchen die Kraft mittelst des Hebels ausgeübt wird. Das Gussstück *BB* ist bedeckt mit einer Messingglocke *D*, mit einer Stopfbüchse versehen, durch welche ein Stahlstempel *E* von 2 cm Durchmesser hindurch geht, der den Druck direkt von dem Hebel empfängt. Dieser drückt dann seinerseits auf den Kolben, welcher die Substanz, die in die Höhlung hineingestopft wird, zusammenpresst. Die messingene Glocke lässt sich zur Ausführung später zu besprechender Versuche durch einen Hahn mit der Luftpumpe verbinden. Liegt nur der Hebel auf, so beträgt der Druck in Folge des Eigengewichtes des Hebels 130 kg = 260 Atm., da der Durchmesser des Cylinders = 8 mm. Würde der Hebel mit 1000 kg belastet, so betrüge der Druck 25 520 Atm. Zulässig ist indess nur ein Druck von 10 000 Atm., da der Kolben gegen stärkere Drucke nicht genug Widerstandskraft besitzt.

Die untersuchten Metalle wurden etwa drei Wochen lang einem bis zu 20 000 Atm. gesteigerten Drucke ausgesetzt und darauf ihr spezifisches Gewicht bestimmt. Wurden sie nun wieder in den Apparat gebracht und gepresst, so zeigte sich zwar während der Pressung eine Volumverminderung, allein beim Nachlassen des Druckes wurde diese wieder vollkommen rückgängig, wie mit aller Exaktheit dadurch nachgewiesen werden konnte, dass eine neue Bestimmung der Dichte denselben Werth wie zuvor lieferte. Die Beobachtung der Volumänderung während der Pressung war insofern nicht in exakter Weise möglich, als sie nur aus dem Niedergang des Hebels geschlossen werden konnte und dieser zum Theil durch Ausbauchung der Cylinderwände bedingt war. Indess, wenn auch Zahlenwerthe für die Volumänderungen nicht zu erhalten waren, erscheint es doch ganz sicher, dass solche wirklich stattgefunden haben.

Die bleibende Compression, welche durch das Verschwinden der Hohlräume verursacht ist, zeigte sich, wie zu erwarten, am größten bei Metallen, die im geschmolzenen Zustande Gase aufnehmen und sie beim Erstarren in Form kleiner im Innern auftretender Bläschen wieder abgeben, wie Platin, Gold, Silber und Kupfer; dagegen zeigten klare Krystalle von Sulfaten und Alaunen eine bleibende Aenderung der Dichte gar nicht. Die Versuche erstreckten sich namentlich auf: Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Kadmium, Aluminium, Zink; ferner Chlorid, Bromid, Jodid und Sulfat von Kalium, Ammoniumsulfat, Ammonium-, Kalium-, Thallium-, Cerium- und Chromalaun.

b) Verhältnis der Quercontraction zur Längsdilatation.

Nach der Theorie von Navier treten Volumänderungen fester Körper auch schon dann auf, wenn dieselben einfach einem Zuge ausgesetzt werden. Wird z. B. ein Prisma von der Länge 1 auf die Länge $1+\delta$ ausgedehnt wird, so muss eine Quercontraktion im Verhältnis von 1 zu $1-\frac{1}{4}\delta$, somit eine Volumvergrößerung von 1 zu $1+\frac{1}{2}\delta$ eintreten.

In der That fand Cagniard de la Tour (1827) bei einer experimentellen Bestimmung eine lineare Quercontraktion, die etwa $\frac{1}{4}$ der Längsdilatation war. Wertheim (1849) fand dagegen Zahlen, die näher an $\frac{1}{3}$ als $\frac{1}{4}$ waren. F. Neumann fand für Eisendraht ebenfalls nahe $\frac{1}{4}$, für andere Drähte dagegen größere Zahlen bis $\frac{1}{3}$. Mallock (1879) fand für Stahl fast genau $\frac{1}{4}$, ähnlich Littmann (1885) für verschiedene Drähte. Dagegen fanden Kirchhoff (1859), Okatow (1863), F. Kohlrausch und Loomis (1870) und Baumeister (1883) Werthe, die erheblich größer als $\frac{1}{4}$, sogar größer als $\frac{1}{3}$ waren. Der größte Werth $\frac{1}{2}$ kommt nach Röntgen (1876) und Amagat (1884) dem Kautschuk zu. Glas dagegen gibt nach den Versuchen von Cornu (1869), Voigt (1882) und Everett (1867) stets etwas kleinere Werthe als $\frac{1}{4}$ (bis 0,22).

Maurer (1886) findet, dass für Gallerten aus Gelatine und zwei- bis fünfmal soviel Wasser μ zwischen 0,4999 und 0,5 liegt.

Gallerten wie Kautschuk und Gelatine dürften sich in ihrem Verhalten übrigens bereits den sichtbar inhomogenen Körpern nähern und es wäre nicht uninteressant zu untersuchen, wie sich z. B. die früher erwähnten, mit nassem Sand gefüllten Kautschuksäcke von Reynolds in dieser Hinsicht verhalten.

Pulfrich (1886) untersuchte, ob das Verhältnis der Quercontraktion zur Längsdilatation (μ) etwa von der elastischen Nachwirkung abhängig sei, fand aber, dass dies nicht der Fall sei, vielmehr der Werth für kurzdauernde Deformationen derselbe sei, wie für langdauernde.

c) Stoffänderungen durch Compression.

Bei Besprechung der künstlichen Zwillingsbildung wurden zwei Versuche mit Protocatechusäure und Chinondihydroparadicarbonsäureester erwähnt, welche, wenn auch nicht gerade mit absoluter Sicherheit, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen, dass Schubkräfte unter Umständen plötzliche Aenderungen sämmtlicher Eigenschaften hervorbringen können, von welchen später gezeigt wird, dass sie sehr wahrscheinlich als chemische aufzufassen sind.

Mit größerer Sicherheit ist dies für allseitig wirkende Druckkräfte nachgewiesen. Wenn wir zunächst absehen von den Fällen, in welchen Compression, wie bei Eis, eine Verflüssigung hervorruft, so wäre das erste hier in Betracht kommende Experiment die von Th. Reicher durch Druck bewirkte Umwandlung des monosymmetrischen in den rhombischen Schwefel bei Temperaturen, bei welchen letzterer ohne Druck nicht (in Berührung mit monosymmetrischem bleibend) existiren kann.

Versuche, welche die durch Druck veranlasste Umwandlung besonders schön zeigen, sind von Mallard und Le Chatelier (1884) ausgeführt worden. Ein Stück Jodsilber wurde ähnlich wie bei den Versuchen von Spring in einem von Le Chatelier zur Prüfung von Cementen ersonnenen Apparate einem starken Drucke ausgesetzt. Der Druck wurde durch ein Manometer mit Schreibspitze selbstthätig auf einen sich abrollenden Papierstreifen aufgezeichnet, so dass man alle Aenderungen während der Pressung und beim Aufhören derselben klar übersehen konnte. Zur Erzeugung des Druckes diente eine Schraube. Wurde diese aus der Anfangsstellung gleichmäßig weitergedreht, so ergab sich anfänglich eine regelmäßige Zunahme des Druckes, somit eine fast gerade Linie mit constanter Neigung auf dem Papierstreifen. Als nun aber der Druck eine beträchtliche Höhe erreicht hatte, wurde fast plötzlich die Neigung dieser Linie = 0, d. h. die Schraube konnte nun weiter gedreht, das Volumen des Jodsilbercylinders also beträchtlich vermindert werden, ohne dass der Druck sich im mindesten änderte. Dies erklärt sich nur dadurch, dass nunmehr Verwandlung des Jodsilbers in die dichtere reguläre Modifikation eintrat in gleichem Maße, als der Stempel weiter eingetrieben wurde. Erst nachdem so die ganze Masse umgewandelt war, verzeichnete der Schreibstift des Manometers wieder eine schiefe Linie, der Druck nahm also nunmehr wieder regelmäßig zu, doch wahrscheinlich in etwas anderer Weise, als beim Zusammenpressen der hexagonalen Modifikation. Solche geringe Aenderungen ließ die angewendete Methode nicht mehr erkennen. Wurde nun die Schraube wieder zurückgedreht, so trat die umgekehrte Erscheinung auf und zwar waren, wie zu erwarten, die Knicke der Druckcurve noch weit schärfer. Der Druck, bei welchem die Umwandlung bei Zimmertemperatur (20°) erfolgte, betrug etwa 2475 kg pro qcm.

6. Thermische Ausdehnung.

Die Veränderungen der Materie, welche bis jetzt besprochen wurden, lassen sich sämmtlich durch äußere Kräfte von der Art unserer Muskelkraft hervorrufen, und erscheinen in dieser Hinsicht uns als die ein-

fachsten, natürlichsten. Jede Deformation weckt in dem deformirten Körper einen Widerstand. Dies fühlen wir gewissermaßen mit, ebenso wie wir die Kraftanstrengung eines Menschen mitfühlen, der einem zweiten, mit welchem er ringt, Widerstand entgegensetzt. Wir denken uns an Stelle der todten Masse eine mehr oder minder große Anzahl lebender Wesen (Moleküle) und finden es nun ganz begreiflich, wie durch die vereinigten Anstrengungen aller dieser Individuen die beobachtete Rückwirkung hervorgebracht wird oder, wenn ihre Kräfte unzulänglich sind, eine Verschiebung der Standorte eintreten muss. Es liegt also eine gewisse Möglichkeit vor, die Erscheinungen zu begreifen, d. h. durch Wesen von unserer eigenen Art hervorgebracht zu denken, durch Kräfte ähnlich unserer eigenen Muskelkraft, die wir fühlen können, und eben aus diesem Grnnde halten wir die Erscheinungen für einfach und natürlich und hegen die Hoffnung, dass es vielleicht in späterer Zeit gelingen werde, die Thätigkeit der vermutheten geheimnisvollen Einzelwesen (Moleküle), welche die Körper zusammensetzen, näher zu beschreiben.

Ganz anders verhält es sich mit den im Folgenden zu beschreibenden Phänomenen, welche vor sich gehen, ohne dass Kräfte von der Art unserer Muskelkraft thätig wären, und die höchstens dadurch begreiflich werden, dass wir sie als Wirkungen von Kräften unsichtbarer Einzelwesen, seien es die Moleküle eines sichtbaren Stoffes, oder die eines unsichtbaren und unwägbaren Aethers, eines elektrischen oder magnetischen Fluidums, hervorgebracht denken.

Die thermische Ausdehnung und Contraktion ist eine zu bekannte Erscheinung, als dass es nöthig wäre, näher darauf einzugehen. Besonders bemerkenswerth ist nur die von Fizeau ausgesprochene Vermuthung, dass Diamant und Kupferoxydul bei Abkühlung unter beziehungsweise — 41,9° und — 4,3° sich nicht contrahiren, sondern ausdehnen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich nach neueren Methoden sehr niedere Temperaturen herstellen lassen, wäre es sehr erwünscht, wenn diese beiden vermutheten Ausnahmen von der allgemeinen Regel einer näheren experimentellen Prüfung unterzogen würden.

Amorphe Körper, sowie undeutlich und deutlich inhomogene Körper dehnen sich im allgemeinen nach allen Richtungen in gleicher Weise aus, sind isotrop in Bezug auf das thermische Verhalten; Krystalle dagegen verhalten sich anisotrop, ähnlich wie hinsichtlich der Deformation.

Die ersten Beobachtungen über die thermische Ausdehnung von Krystallen verdankt man E. Mitscherlich (1824 und 1827). Er machte die schöne Entdeckung, dass Kalkspath sich beim Erwärmen in der Richtung der optischen Axe ausdehnt, während er sich gleichzeitig in jeder zur Axe senkrechten Richtung zusammenzieht. Zwischen diesen beiden Richtungen gibt es also solche, in welchen durch Temperatur-

änderungen keine Ausdehnung hervorgebracht wird, so dass man Stäbch
aus Kalkspath schneiden könnte, die durch Temperaturänderungen we
eine Verlängerung noch eine Verkürzung erfahren. Aehnliches be
achtete er auch bei Gyps. Die weiteren, hauptsächlich theoretisch
Untersuchungen, lehrten verhältnismäßig nur wenig Neues. Von Wicht
keit sind namentlich Abhandlungen von L. Fletcher (1880 und 188
an welche sich enge eine Abhandlung von Eug. Blasius (1884) a
schließt. Ich gebe nachfolgend einige der wichtigsten Sätze aus der Arb
von Blasius wieder, und verweise bezüglich der übrigen auf
Originale. Es mag noch vorausgeschickt werden, dass sich die Theo
von Fletcher einzig auf den allgemein anerkannten Satz stützt, d
ein Krystall bei thermischer Ausdehnung sich so verändert, dass a
Geraden (Kanten) des Krystalls auch nach der Ausdehnung noch gera
sind, und parallele Gerade sich stets parallel bleiben. Hieraus folgt:

1) »Die verschiedenen Configurationen, in die ein Krystall bei Ae
derung der Temperatur übergeht, sind alle untereinander affin.«
diesem Satze ist für denjenigen, der mit den Theoremen der neuer
Geometrie vertraut ist, die ganze Lehre von der thermischen Ausdehnu
der Krystalle gegeben.

2) Ein kugelförmig geschliffener Krystall verwandelt sich bei
Erwärmung in ein dreiaxiges Ellipsoid, so dass irgend drei auf einan
senkrechte Durchmesser der Kugel conjugirte Durchmesser des Ellipso
werden, und umgekehrt die Axen des Ellipsoids drei auf einander sen
rechten Durchmessern der Kugel entsprechen. Diese sind die Axen
größten, mittleren und kleinsten Ausdehnung oder, wie sie F. E. Ne
mann nannte, die »thermischen Axen« (1833). F. E. Neumann g
auch den Weg an, diese thermischen Axen aus den Veränderungen
Winkel eines monosymmetrischen Krystalls zu bestimmen und C. G. Ne
mann (1861) löste dieselbe Aufgabe für das asymmetrische System.

3) Denkt man sich den kugelförmigen Krystall in einer Flüssigk
von gleichem spezifischen Gewicht schwimmend oder auf andere We
der Einwirkung äußerer Kräfte entzogen, so erleidet im Allgemeinen
der Erwärmung jede durch den Mittelpunkt gelegte Ebene eine Drehu
In jedem Falle gibt es aber gewisse Ebenen, die ihre Lage unveränd
beibehalten und die deshalb von Fletcher »atropische Ebenen« g
nannt werden.

Für Krystalle des regulären Systems ist jede Ebene eine atropisc
für die einaxigen Krystalle sind es alle Ebenen durch die Hauptaxe u
außerdem die dazu senkrechte Symmetrieebene. Für die rhombisch
Krystalle die drei Symmetrieebenen, für die monosymmetrischen
Symmetrieebene und zwei dazu senkrechte Ebenen, aber für jed

Temperaturintervall zwei andere und für das asymmetrische System lässt sich nichts über die Lage dieser Ebenen aussagen.

Beckenkamp (1881), der speziell das Mineral Anorthit daraufhin untersuchte, konnte nur folgendes constatiren:

»Die Richtung der größten Ausdehnung dreht sich beim Anorthit nahezu in einer zum Brachypinakoid parallelen Ebene; die der mittleren in einer zu letzterer senkrechten; die der kleinsten bleibt natürlich jedesmal senkrecht zur Ebene der beiden andern.«

Die Theorie ergibt ferner:

4) Zu jeder Ebene einer Zone lässt sich eine andere Ebene finden, die vor und nach der Ausdehnung mit jener denselben Winkel einschließt.

5) Es lassen sich immer zwei Ebenen finden, die vor und nach der Ausdehnung einen gegebenen Winkel einschließen.

6) Es gibt in einer Zone zwei Ebenen, die vor und nach der Ausdehnung auf einander senkrecht stehen.

7) In einer Zone gibt es nur zwei Ebenen, die in drei Phasen des Systems denselben Winkel einschließen.

8) In einer Zone gibt es im Allgemeinen gar keine Ebenen, die in vier oder mehr Phasen des Systems denselben Winkel einschließen.

9) Es gibt für je zwei Phasen der Ausdehnung zwei »isogonale« Zonen, d. h. zwei Zonen, in welchen alle Ebenen nach der Ausdehnung dieselben Winkel einschließen wie vorher.

10) Die Axen der isogonalen Zonen liegen in der Ebene zweier thermischen Axen und symmetrisch zu denselben.

F. E. Neumann hatte die Annahme gemacht, dass die Richtungen der größten, kleinsten und mittleren Ausdehnung atropische Richtungen im Sinne Fletcher's seien. Wie aus der oben citirten Arbeit von Beckenkamp hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Ebensowenig fallen die thermischen Axen, wie F. E. Neumann angenommen hatte, zusammen mit den Hauptschwingungsrichtungen. So fand z. B. Beckenkamp für Orthoklas den Winkel einer Hauptschwingungsrichtung mit der Vertikalaxe im stumpfen Axenwinkel = 21°—22°, dagegen den Winkel der Hauptausdehnungsrichtung mit der Vertikalaxe nur 6° im stumpfen Axenwinkel. Beckenkamp bemerkt ferner: »Von Interesse ist der Vergleich der Hauptausdehnungsrichtungen des Adulars mit den Axen des Wärmeleitungsellipsoids desselben. Nach Sénarmont fällt die Richtung der größten Wärmeleitung mit der Symmetrieaxe zusammen, die der mittleren bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von 4° im spitzen Axenwinkel, die der kleinsten steht natürlich senkrecht zu den beiden andern.

Nach Obigem finden wir, dass die Symmetrieaxe die Richtung der kleinsten Ausdehnung ist, die der mittleren bildet mit der Vertikal-

axe einen Winkel von 6° im stumpfen Axenwinkel, die der größten steht senkrecht zu beiden.«

Hecht (1886) hat weitere Formeln zur Berechnung der Richtungen, welche bei einer homogenen Deformation ihre gegenseitige Lage nicht ändern, gegeben, und verwerthet dieselben zur Berechnung der thermischen Axen des Anorthits.

Man kann sich nach der Theorie eine gleichmäßige Temperaturänderung immer ersetzt denken durch einen gleichförmigen, normal gegen die Oberfläche wirkenden Druck*). Zur Prüfung dieser Schlussfolgerung macht Neumann folgenden Vorschlag:

»Man legt zwei gleiche rechtwinklig geschliffene Prismen, welche etwa durch eine Feder in unmittelbarer Berührung gehalten werden, symmetrisch so zusammen, dass zwei in einer Ebene liegende spiegelnde Flächen der beiden Krystalle nur ein Bild eines leuchtenden Punktes geben. Aendert man dann die Temperatur der Krystalle, so bleiben die Winkel nicht mehr rechte Winkel, und dadurch werden die symmetrisch gelegenen Flächen, welche vor der Erwärmung eine einzige Ebene bildeten, gegen einander geneigt, so dass man von jeder derselben ein anderes Bild des leuchtenden Punktes erhält. Wenn man mittelst einer Mikrometerschraube am Goniometer die Trennung beider Bilder beobachtet, so kann man ihre Lage Grad für Grad verfolgen, und damit die Aenderung der Krystallwinkel bis etwa auf Sekunden genau messen. Ebenso verfährt man bei der schwierigeren Aufgabe, die Aenderung der Winkel durch äußeren Druck zu beobachten.«

Dieselbe Uebereinstimmung der Wirkungen von allseitigem Druck auf die Oberfläche und gleichmäßiger Erwärmung muss auch stattfinden für die Aenderung der inneren Spannungen und somit für die Aenderung der optischen Eigenschaften. »Die optischen Haupt- und Farbenaxen ändern also ihre Lage im Krystalle mit der Temperatur desselben.«**)

Pfaff (1878) untersuchte bei einer Reihe keilförmig zugeschliffener Krystalle die Aenderung der Doppelbrechung durch Temperatur und allseitig gleichen Druck. Dabei ergab sich das Resultat, dass durch allseitigen Druck bei den meisten Substanzen die Doppelbrechung nicht beeinflusst wird, nur bei Bitterspath, Kalkspath, Cölestin, Gyps und Schwerspath ergab sich eine Aenderung im Sinne einer Temperaturerniedrigung.

Nicht nur der Brechungsexponent, auch die Absorption des Lichtes ändert sich mit der Temperatur. Schwefel z. B. erscheint um so blasser, je niedriger die Temperatur; bei —50° erscheint er nach Schönbein

*) F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Elasticität. Leipzig 1885. p. 114, 117. **) l. c. p. 275.

fast farblos. Aehnliche stetige Farbenänderungen durch Temperaturänderungen zeigen zahlreiche andere Körper, z. B. rosenrother Diamant, doppeltchromsaures Kali, Zinkoxyd u. s. w.

Ganz entsprechend scheint sich auch das elektrische Leitungsvermögen zu ändern, doch sind die bis jetzt vorliegenden Messungen ohne wesentliche Bedeutung, da sie stets an inhomogenen, von zahlreichen mikroskopischen Spalten und Hohlräumen erfüllten, aus kleinen Kryställchen in verschiedenster Orientirung bestehenden Stoffen ausgeführt worden sind. Besonders auffallend erscheint eine Beobachtung von v. Wroblewski (1885), nach welcher der Leitungswiderstand des Kupfers in der Nähe des absoluten Nullpunkts gleich Null würde. Ein Draht, dessen Widerstand bei 25° 19,262 war, hatte bei —201° nur noch den Widerstand 1,655. Ebenso wie der Leitungswiderstand ändern sich auch andere elektrische und magnetische Constanten, und zwar ebenso, wie durch Spannungen, namentlich das thermoelektrische Verhalten.

Manche Körper erleiden durch plötzliches Abschrecken in kaltem Wasser eine dauernde und erhebliche Aenderung ihrer thermoelektrischen Stellung, und ähnlich wie die durch bleibende Deformation hervorgebrachte mag diese wohl theilweise durch die in Folge der ungleichmäßigen thermischen Contraktion im Innern entstandenen Spannungen bedingt sein. Die Literatur über hierhergehörige Erscheinungen findet man in G. Wiedemann's »Elektricität«.

Bereits F. Kohlrausch (1866) hatte gefunden, dass bei einem Silberdrahte und einem Hartgummistabe die elastische Nachwirkung mit der Temperatur zunahm.

Schröder (1886) verfolgte diese Erscheinung weiter und kam zu dem Resultate: »Der bei 100° begonnene Verlauf der Nachwirkung wird durch Abkühlung des Drahtes auf Zimmertemperatur unterbrochen; nach erneuter Erwärmung auf 100° wird die vorher unterbrochene Drehung fortgesetzt. . . . . Die bei Zimmertemperatur eingeleitete Nachwirkung läuft, wenn die Temperatur rasch auf 100° erhöht wird, sehr schnell ab; wird dann die Temperatur wieder erniedrigt, so tritt sofort eine weit langsamere Bewegung ein.«

In Folge der ungleichförmigen thermischen Volumänderung bei ungleichförmiger Erwärmung oder Abkühlung können im Innern der Körper Spannungen und bleibende Deformationen und Sprünge entstehen, was z. B. bei rasch gekühltem Glase eine sehr bekannte Erscheinung ist. Dass auch in Krystallen derartige Spannungen auftreten können, erscheint natürlich, doch wurde es in neuerer Zeit insbesondere von Mallard bezweifelt, so dass Brauns (1887) sich veranlasst sah, eine eigene Untersuchung in dieser Richtung auszuführen. Die wichtigsten Resultate sind

folgende: »Wenn man ein Spaltungsstück von Steinsalz in der Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig erhitzt (nicht bis zum Schmelzen) und in Oel schnell abkühlt, so findet man es bei der Untersuchung im Polarisationsapparat doppeltbrechend geworden: von jeder der Seitenflächen erstreckt sich ein doppeltbrechendes Feld in das Innere, während da, wo zwei Felder zusammenstoßen, also in der Richtung der Diagonalen, das Licht nur einfach gebrochen wird, die Grenze der Sektoren wird also durch schwarze Banden gebildet; nach dem Innern zu wird die Doppelbrechung schwächer und in der Mitte von größeren Platten findet nur einfache Lichtbrechung statt.

»Nach Einschaltung eines Gypsblättchens vom Roth I. Ordnung in der üblichen Lage werden diejenigen Sektoren blau, durch welche die kleinere Elasticitätsaxe des Gypsblättchens hindurchgeht, in jedem einzelnen Sektor ist also die kleinere Elasticitätsaxe normal zur Randkante. Da bei gepresstem Steinsalz die kleinere Elasticitätsaxe normal zur Druckrichtung ist, so verhalten sich die gekühlten Spaltungsstücke wie gespannt in der Richtung der Würfelkanten, wie man es a priori nicht anders erwartet.

»Erwärmt man ein würfeliges Stück von etwa 1 cm Kantenlänge stärker wie vorher, erst allmählich, damit es nicht springt, dann bis zum beginnenden Schmelzen und kühlt möglichst schnell in Oel, so zeigt

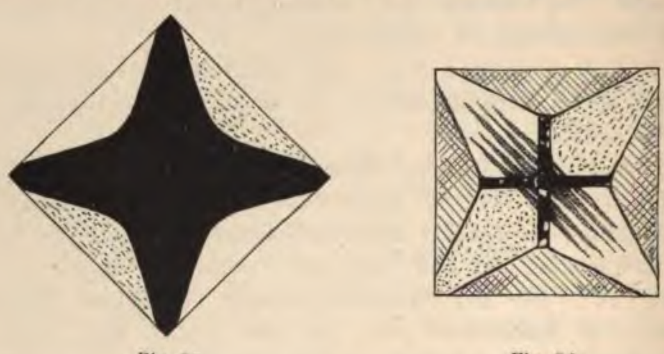


Fig. 75. Fig. 76.

(Die nach Einschaltung des Gypsblättchens blauen Felder sind in beiden Figuren getüpfelt, die gelben weiß gelassen.)

dies ein anderes Verhalten, wie die vorigen. In der Diagonalstellung zwar ist die Erscheinung von der der vorigen nicht sehr verschieden, nur sind die schwarzen Banden, welche die Grenzen der Sektoren bilden, viel breiter; die Lage der Elasticitätsaxen ist dieselbe wie vorher (Fig. 75). Bringt man aber die Platte in die Normalstellung, so dass die Würfelkanten den Schwingungsrichtungen der Nicols parallel sind, so ist sie nicht über die ganze Oberfläche hin dunkel, wie die vorige,

sondern die breiten, in der Diagonalstellung schwarzen Banden sind jetzt hell, mit Ausnahme des Centrums, das in der Form eines Kreuzes dunkel bleibt; ebenso sind die in der Diagonalstellung hellen Sektoren jetzt dunkel bis auf die Streifen, auf die wir gleich näher eingehen werden. Die Erscheinung ist naturgetreu in Fig. 76 wiedergegeben; sie ist, von den Streifen abgesehen, ganz analog einer gekühlten Glasplatte von quadratischem Umriss.

»Neben den beschriebenen Erscheinungen beobachtet man im polarisirten Lichte an den Platten der ersten, besonders aber der zweiten Art dieselben in der Richtung der Diagonalen verlaufenden, den seitlichen Granatoederflächen parallel gehenden Streifensysteme, wie wir sie vom gepressten Steinsalz her kennen.

»Das ganze Verhalten dieser Streifen und noch besonders ihr Verhalten in der Wärme ist mit dem des Leucits (siehe unter Enantiotropie) so vollkommen gleich, dass ich keinen wesentlichen Unterschied zwischen beiden aufzufinden vermag.

»Bringt man eine dieser durch schnelles Abkühlen doppeltbrechend gewordenen Platten in ein mit Erhitzungsvorrichtung versehenes Mikroskop und erwärmt, so wird sie schon nach schwachem Erwärmen einfachbrechend, nach Wegnahme der Flamme wieder doppeltbrechend; sobald sie einfachbrechend geworden ist, sind auch die Streifen verschwunden. Wenn man stärker erhitzt, so bleibt sie, so lange dies fortdauert, einfachbrechend und wird nach dem allmählichen Abkühlen bedeutend schwächer doppeltbrechend, wie vorher.«

Die Entscheidung darüber, ob diese Ansicht von Brauns hinsichtlich der Veränderung des Leucits durch die Wärme zutreffend ist, also nicht, wie unten näher ausgeführt wird, Dimorphie vorliegt, muss noch einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben; immerhin aber dürften sämmtliche von Mallard, O. Mügge u. a. untersuchten Fälle, in welchen scheinbar oder wirklich durch Erwärmung Zwillingsbildung, nicht Umwandlung in eine zweite Modifikation beobachtet wurde, z. B. bei Perowskit, Zinkblende, Chrysoberyll, Witherit und Milarit u. s. w. sehr wahrscheinlich auf die Entstehung innerer Spannungen zurückzuführen sein.

Obschon ich im Laufe der Zeit sehr vielfache Gelegenheit hatte, das Verhalten der Krystalle beim Erwärmen zu untersuchen, ist mir ein unbezweifelbarer Fall von Zwillingsbildung durch Wärme, namentlich das Verschieben einer Zwillingsgrenze durch Erwärmen nicht begegnet, ja ich halte dies schon a priori für ganz unmöglich. Man denke sich einen modellartigen Zwilling, dessen beide Individuen durchaus gleich beschaffen sind und denke sich diesen erwärmt. Nach welcher Seite wird sich

die Grenze verschieben? Man muss sich sofort sagen, sie wird stehen bleiben, denn beide Theile sind symmetrisch; man könnte gar nicht angeben, nach welcher Seite die Verschiebung eintritt. Wenn es aber in diesem Falle unmöglich ist, so ist es natürlich überhaupt unmöglich. Wohl kann vielleicht durch einseitige Erwärmung, indem dadurch Spannungen hervorgerufen werden, oder auch durch Erwärmen von Krystallen, in welchen bereits Spannungen vorhanden sind, solche Zwillingsbildung hervorgerufen werden, dieselbe ist aber dann nicht direkt Folge der Wärme, sondern Folge von Zug oder Druck.

In der That hat bereits Reusch beobachtet, dass bei der künstlichen Zwillingsbildung am Kalkspath eine durch Druck hervorgebrachte Lamelle, welche nicht durch die ganze Dicke des Krystalls ging, mittels Erwärmens wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Wenn nichtsdestoweniger manche Forscher Zwillingsgrenzen bei gleichmäßiger Erwärmung sich verschieben zu sehen geglaubt haben, so ist dies ein Irrthum, insofern nicht eine Zwillingsgrenze, sondern die Grenze zweier physikalisch isomeren Modifikationen vorlag. Beobachtet man nach der Erwärmung eines Krystalls, dass derselbe in ein System regelmäßig gruppirter Lamellen, Stäbchen und dergl. zerfallen ist, so weist dies nur darauf hin, dass er in eine physikalisch isomere Modifikation übergegangen ist, und man darf noch nicht einmal ohne weiteres schließen, dass die beobachtete regelmäßige Gruppirung der neuen Kryställchen einer natürlichen Zwillingsstellung derselben entspricht, wie ich dies schon bei meinen ersten Mittheilungen über die Umwandlung des salpetersauren Ammoniaks (1876) besonders hervorgehoben habe. Dieselbe kann dadurch bedingt sein, dass die neue Modifikation in regelmäßiger Stellung gegen die frühere auftritt und bei letzterer (wie z. B. bei tetragonalen und hexagonalen Krystallen) zwei oder drei Richtungen ganz oder nahe gleich berechtigt sind, wenigstens hinsichtlich dieser Orientirung. Würde sich z. B. eine tetragonale Modifikation in eine asymmetrische verwandeln, so könnten die neuen Lamellen in genau rechtwinkligen Durchkreuzungen auftreten, ohne dass diese irgend einem möglichen Zwillingsgesetz der asymmetrischen Krystalle entsprächen.

Wird ein erhitzter Krystall durch Einwerfen in kaltes Wasser rasch abgeschreckt, so entstehen in Folge der auftretenden inneren Spannungen häufig zahlreiche Risse. Diese Risse verlaufen, wie J. Lehmann (1886) an einer großen Reihe von Krystallen gezeigt hat, nicht immer in der Richtung der gewöhnlichen Spaltungsflächen. Seit langer Zeit ist auch bekannt, dass diese Risse beim Abschrecken von Quarz in der Richtung der Rhomboederflächen erfolgen, welche beim Zerschlagen des Quarzes nicht als Spaltungsebenen erscheinen.

7. Enantiotropie.

a) Hülfsmittel zur Beobachtung.

Abgesehen von den zuletzt besprochenen, auf lokaler Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze beruhenden, sprungweisen Zustandsänderungen durch Erwärmung oder Abkühlung, verliefen die bis jetzt beschriebenen Vorgänge sämmtlich stetig. Im Gegensatz hierzu sind die Umwandlungserscheinungen bei Körpern mit mehreren enantiotropen und monotropen Modifikationen, unter welchen die ersteren, durch reversible Umwandlung charakterisirten, welche ich früher physikalisch polymere nannte, hier aber enantiotrope nenne, zuerst betrachtet werden sollen.

Das schönste Beispiel ist das salpetersaure Ammoniak, durch welches ich zuerst zur näheren Untersuchung der hierher gehörigen Erscheinungen und zur scharfen Abgrenzung dieser Erscheinungen von der chemischen Isomerie, sowie der Enantiotropie (physikalischen Polymerie) von der Monotropie (physikalischen Metamerie) geführt wurde*).

Mikroskopische mineralogische, botanische und zoologische Studien, mit welchen ich mich befasste, erforderten manche mikrochemische Reaktionen, also ein näheres Studium der chemischen Reaktionen in dem capillaren Raum zwischen Objektträger und Deckglas eines Mikroskops. Die mannichfaltigen schönen Krystallisationen und Farbenerscheinungen, die hierbei zuweilen zu beobachten waren, legten gar bald die Frage nahe, weshalb denn eigentlich bei chemischen Analysen die Form der auftretenden Produkte so außerordentlich wenig Beachtung finde. Schien es doch sehr einfach, die üblichen chemischen Reaktionen unter dem Mikroskop auszuführen und als Erkennungsmittel des Reaktionsproduktes die Krystallform zu wählen.

Entsprechend dem üblichen Gange der qualitativen Analyse begann ich mit der Untersuchung der Niederschläge von Chlorblei. Allein so leicht wie die Sache anfänglich schien, war sie keineswegs. Wohl entstanden schöne prächtige Krystallformen in kaleidoskopischer Mannichfaltigkeit, aber die Erkennung des Gesetzmäßigen in diesen Formen verursachte viele Schwierigkeit, und wenn es auch gelang, die verschiedenen Formen auf gewisse Typen zurückzuführen, so fehlte doch jene absolute Sicherheit, die eine exakte Analyse durchaus erfordert. Schließlich gab ich die Chlorbleiniederschläge auf und versuchte zunächst Klarheit zu erhalten über die Krystallformen der anderen in Betracht kom-

*) Die neuen Benennungen Enantiotropie und Monotropie wählte ich deshalb, weil die früheren allzusehr an die Hypothesen über die Natur der Erscheinungen erinnerten.

menden Chloride. Die einfachsten hierunter waren die der Alkalien und unter diesen der Salmiak, welcher bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse schließlich allein übrig bleibt. Hier waren die Schwierigkeiten geringere, da Salmiak regulär krystallisirt, doch waren die auftretenden Formen wieder so sehr verzerrt skelettartig ausgebildet, dass sehr viel Mühe und Geduld nöthig war, einen klaren Einblick in die Orientirung zu gewinnen, und nur durch Herstellung von Modellen und beständige Vergleichung mit den wirklichen Krystallen gelangte ich schließlich zum Ziele. Nachdem nun so ein Ammoniaksalz gründlich studirt war, lag es nahe, zugleich auch die anderen einfachen Ammoniaksalze damit zu vergleichen, ob vielleicht irgend eine Aehnlichkeit der Krystallisationen zu bemerken wäre. In der That fand ich sehr bald bei salpetersaurem Ammoniak ähnliche Krystallskelette, und dieser Umstand veranlasste mich nun zunächst, mich mit diesem Salze zu beschäftigen. So rasch wie bei Salmiak war aber hier die Aufgabe nicht erledigt. Wer heute mit dem später zu beschreibenden Mikroskope meine Versuche über salpetersaures Ammoniak wiederholt, wird nicht begreifen können, inwiefern denn diese Untersuchungen so sehr große Schwierigkeiten darboten, wie monatelange fleißige Arbeit dazu nöthig war, endlich in Bezug auf die krystallographischen Verhältnisse des Ammoniumnitrats ins Klare zu kommen. Damals besaß ich nur ein gewöhnliches Mikroskop, und wenn auch eine Erwärmungsvorrichtung recht erwünscht gewesen wäre, so trug ich dennoch Bedenken, eine solche anzubringen, um nicht etwa das kostbare Instrument zu beschädigen. Alle Präparate mussten somit auf einer besonderen kleinen Lampe vorgewärmt werden und kamen erst während oder nach der Abkühlung zur Untersuchung. So bekam ich denn gewöhnlich nicht homogene ursprüngliche Krystalle zu sehen, sondern Pseudomorphosen, deren Wachsthumsrichtung nicht im mindesten der äußeren Gestalt entsprach, und alle Vorgänge, die mit steigender Temperatur eintraten, mussten mir nothwendig verborgen bleiben. Ein weiterer Umstand, der die Untersuchungen äußerst mühsam machte, war der, dass ich damals noch die allgemein gebräuchlichen flachen Deckgläschen benutzte, so dass nur eine außerordentlich geringe Menge von Lösung, so viel eben als der enge capillare Raum zwischen Deckgläschen und Objektträger fassen konnte, zur Verwendung gelangte. Wenn auch bei Untersuchungen bei gewöhnlicher Temperatur eine so geringe Flüssigkeitsmenge ziemlich lange vorhält, so dass Botaniker und Zoologen durch Verdunstung derselben nicht sehr in ihren Arbeiten gestört werden, so verschwindet dieselbe doch beim Erwärmen so rasch, dass zu krystallographischen Untersuchungen nur eine kaum zulängliche Zeit übrig bleibt, und wenn sich dann gar noch die Flüssigkeit durch Efflorescenz der Salzkrystalle auf die obere Seite des Deckglases hinaufzieht,

so wird die Beobachtung überhaupt unmöglich, da hierdurch die obere Seite des Deckglases verunreinigt und undurchsichtig gemacht wird, ganz abgesehen von dem beschleunigten Verschwinden der Lösung.

Wie viele Versuche einzig durch die Benutzung solcher ungeeigneter Deckgläser fehlschlagen, vermag nur der zu beurtheilen, der wirklich die Krystallisationen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak in dieser Art untersucht hat. Hat man auch nach langen vergeblichen Versuchen endlich einen zur Beobachtung geeigneten Krystall aufgefunden, dann verschwindet gewöhnlich gerade im wichtigsten Augenblicke die Flüssigkeit und der Krystall sitzt im Trocknen, die weitere Beobachtung ist vereitelt.

Die höchst verschiedenartigen, nicht auf einander reducirbaren Formen, welche die Versuche zu Tage förderten, reizten nun aber trotz aller Schwierigkeiten auf dem einmal betretenen Wege weiter zu schreiten, und schließlich gelangte ich auch wirklich zum Ziele, d. h. zu einer sicheren Erkenntnis der Existenz von nicht weniger als vier verschiedenen festen Modifikationen.

Um Demjenigen, der sich mit ähnlichen Untersuchungen zu beschäftigen wünscht, über die anfänglichen technischen Schwierigkeiten hinwegzuhelfen, gebe ich deshalb im Folgenden zunächst eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Methoden und Instrumente, welche ich nach und nach anwandte und von welchen die einen in dieser Hinsicht, die anderen in jener gewisse Vorzüge besitzen.

Was zunächst die eben erwähnte Schwierigkeit betrifft, so wird sie dadurch beseitigt, dass man das gewöhnliche flache Deckglas durch ein möglichst flaches Uhrglas (Fig. 77) ersetzt, welches so aufgelegt wird, dass es die concave Seite nach oben kehrt, oder für Beobachtungen mit sehr starken Objektiven durch ein großes gewöhnliches Deckglas, auf welches ein nicht zu niedriges Rähmchen als Rand aufgekittet ist. Ein solches am Rande aufgebogenes Deckglas bietet den großen Vortheil, dass sich die Flüssigkeit an dem Rande capillar erhebt und sich so ein dicker Wulst von Flüssigkeit um die zu untersuchende sehr dünne in der Mitte befindliche Schicht herumlegt, wodurch vor allem das Verdunsten, welches bei der gewöhnlichen Methode sehr störend wirkt, fast völlig unschädlich gemacht wird und damit auch die bei gesättigten Lösungon so störende Efflorescenz.

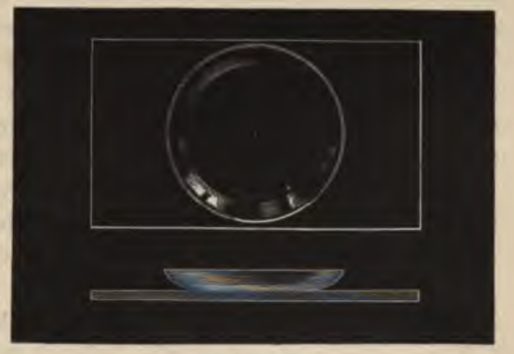


Fig. 77.

Das Uhrglas bietet ferner den Vortheil, dass die Menge der Flüssigkeit nicht genau abgepasst werden muss, da eben der flüssige Wulst einen sehr großen Ueberschuss aufzunehmen im Stande ist, dass ferner ein an den Rand gebrachtes Flüssigkeitströpfchen sich sofort ganz von selbst vermöge der Capillarkräfte in die Mitte begiebt, dass man auf gleiche Weise leicht eine zweite Flüssigkeit herumfließen lassen kann, welche die erste in Form eines Ringes umgibt und wenn damit mischbar, sehr langsam und stetig in dieselbe diffundirt, endlich dass man ein Präparat sehr lange haltbar machen kann dadurch, dass man in solcher Art einen Ring von Oel oder geschmolzenem Paraffin herumfließen lässt, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit hermetisch abschließt.

Schließlich gewährt es auch den oft sehr schätzenswerthen Vortheil, dadurch, dass man die beiden Zeigefinger auflegt und dasselbe in schaukelnde Bewegung versetzt, die Flüssigkeit zum Strömen und die darin sich bildenden Krystalle zum Rollen bringen zu können, so dass sie nicht an dem Glase anhaften, sich ringsum vollkommen ausbilden und zugleich nach und nach alle Seiten dem Beobachter zuwenden. Eventuell können sie hierbei auch in bestimmter Stellung fixirt werden, da sie in Ausbildung begriffen und einige Zeit durch Neigen des Uhrglases in bestimmter Stellung gehalten, leicht in dieser Stellung auf die Glasplatte aufwachsen. Sehr zweckmäßig ist es, wenn die Objekte gerollt werden müssen, der Lösung ein Verdickungsmittel, wie Gummi, Harz u. dergl. zuzusetzen, falls nicht eine Flüssigkeit gewählt werden kann, welche schon an und für sich einen beträchtlichen Grad von Viscosität besitzt.

Verschiedene andere die Behandlung der Objekte betreffende Vorrichtungen und Manipulationen werden zweckmäßig erst an späterer Stelle besprochen. Zunächst werden nur noch behandelt die Vorrichtungen, welche dazu dienen, das Präparat zu erwärmen.

Während man früher der Ansicht war, dass das Auftreten allotroper Modifikationen hauptsächlich durch die Art und Weise der chemischen Darstellung der Substanz bedingt sei, führten meine Untersuchungen sehr bald zu dem Resultate, dass die Temperatur bei der Herstellung im wesentlichen allein maßgebend sei und die übrigen Faktoren nur untergeordnete Bedeutung haben, insofern sie Ueberhitzungs- oder Ueberkühlungserscheinungen bedingen können, wie solche auch für den Process des Schmelzens und Siedens bekannt sind und häufig störend bei Beobachtungen dazwischentreten.

Zur Ausführung der Beobachtungen muss also das Mikroskop mit einer geeigneten Erwärmungsvorrichtung versehen werden, die es ermöglicht, die Temperatur des Präparates rasch ganz nach Bedürfnis zu erhöhen und zu erniedrigen, eventuell auch constant zu halten.

Vorrichtungen zur Erwärmung der Präparate wurden schon

frühe erdacht und sehr vielfältig im Laufe der Zeit abgeändert und verbessert. So war schon das umgekehrte horizontale Mikroskop von Chevalier mit einer Heizvorrichtung versehen, bestehend aus zwei Spirituslämpchen, welche die Enden eines langen metallenen Objektträgers erwärmten und so dem Präparat durch Wärmeleitung im Metall Wärme zuführten. Dasselbe Prinzip wurde später noch mehrfach verwerthet, auch Ströme von heißer Luft, heißem Wasser oder gar elektrische Ströme wurden angewandt, doch zielten alle diese Apparate darauf hin, messbare Temperatur zu erzielen, weniger dahin, was gerade für die hier verfolgten Zwecke wichtig ist, die Temperatur möglichst rasch und in weiten Grenzen zu reguliren. Den beabsichtigten Zweck vermochten sie außerdem nicht vollkommen zu erreichen und so kommt es denn wohl, dass sie bis jetzt im Allgemeinen nur wenig Aufnahme gefunden haben.

Bei meinen eigenen Arbeiten bin ich von vornherein von der Ansicht ausgegangen, dass sich die beiden erwähnten Zwecke nicht zugleich erreichen lassen, dass man somit zwei verschiedene Apparate besitzen muss, von welchen der eine, der rasche Regulirung gestattet, sich insbesondere zu qualitativen Vorprüfungen eignet, der andere mit genauer Bestimmung der Temperatur zur späteren quantitativen Fixirung der durch die Vorprüfung als wichtig erkannten Temperaturpunkte. Bis jetzt habe ich mich hauptsächlich nur mit Untersuchungen erster Art beschäftigt, da es mir als das weitaus Wichtigste erschien, neue Thatsachen zu Tage zu fördern, insofern die Kenntnis der Zahlenwerthe wohl für die »allgemeine Chemie«, nicht aber für die »Molekularphysik« von unmittelbarem Interesse ist. Die genaue Bestimmung von Temperaturpunkten bietet, wenn einmal ein tauglicher Apparat dazu construirt ist, keine Schwierigkeit, erfordert nur viele Zeit und wurde deshalb vorläufig aufgeschoben. Aus diesem Grunde wurden denn auch bis jetzt wesentlich die Heizvorrichtungen erster Art ausgebildet.

Meine ersten Versuche führte ich in Ermangelung von Gas mit Hülfe eines Oellämpchens aus, bestehend aus einer relativ langen, am Ende kurz aufgebogenen Glasröhre, welche an diesem Ende mit einem kleinen Asbestdocht versehen war, während das andere Ende durch einen Kautschukschlauch mit dem nach Bedarf höher oder tiefer zu stellenden Oelgefäß in Verbindung stand. Diese Einrichtung hat sich indess nicht gut bewährt, da der Schlauch allmählich Oel in sich aufnahm und dadurch rasch zerstört wurde. Zweckmäßiger würde wohl das Gefäß auf einer drehbaren Säule befestigt, mit Mariotte'scher Flasche zur Erhaltung constanten Niveaus versehen und die Brennerröhre unmittelbar an das Gefäß angesetzt, so wie es Fig. 78 (S. 124) zeigt. Mit einigem Geschick kann man sich eine solche Vorrichtung aus fast werthlosem Material selbst machen und für eine nicht unbeträchtliche Zahl von Versuchen wird

man auch damit ausreichen. Noch bequemer würde sich vielleicht ein Benzinlämpchen in der in Fig. 79 dargestellten Form eignen. Das Gefäß wird mit Baumwolle gefüllt, in welche ein durch das ganze Brennerrohr hindurchgeführter Docht hineinragt. Die Baumwolle wird mit Petroleum-

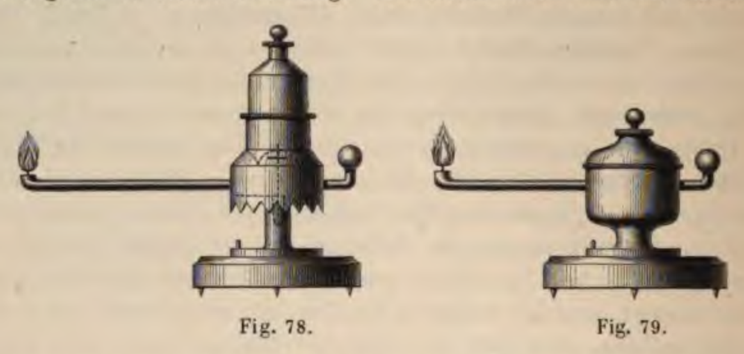


Fig. 78. Fig. 79.

benzin getränkt und das Gefäß mit einem nicht völlig dicht schließenden Deckel verschlossen.

Man stellt ein solches Lämpchen so auf, dass durch eine Drehung des Gefäßes um die Axe, wozu dieses mit einem Griff versehen ist, das

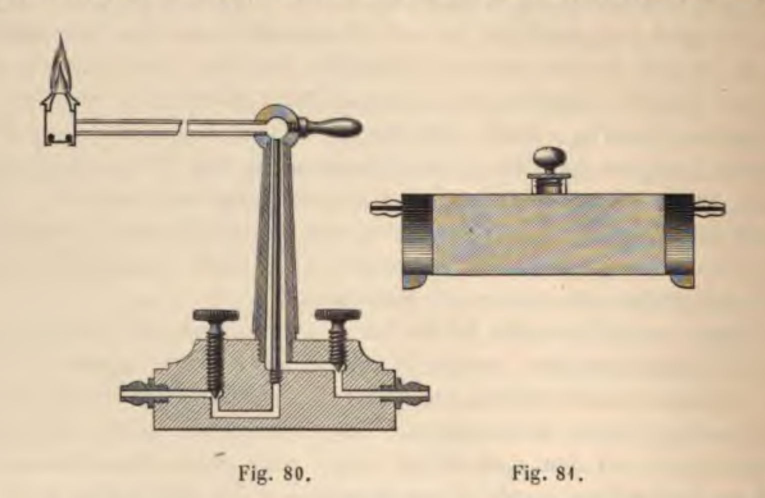


Fig. 80. Fig. 81.

Ende des Brennerrohres, somit das Flämmchen, mitten unter die Oeffnung des Objekttisches zu stehen kommt. Natürlich muss man auf letzteren das zu erwärmende Präparat schon aufgelegt haben, da andernfalls das Objektiv des Mikroskops durch die heißen Flammengase beschädigt würde. Sobald nahezu der gewünschte Temperaturpunkt erreicht ist, wird das Flämmchen entfernt, da nachträglich die Temperatur durch Leitung von der erhitzten Unterfläche des Objektträgers immer noch etwas steigt.

Ganz befriedigt war ich von solchen Flämmchen nie. Die Regulirung der Flammengröße, ein sehr wichtiger Punkt, ist nur durch Verschiebung des Dochtes zu bewirken und sehr misslich, die Dochte verstopfen sich zuweilen durch abgelagerte Kohle und namentlich sind die Flämmchen leuchtend, bringen also (besonders bei Anwendung von polarisirtem Licht) in die Beleuchtung des Präparates wesentliche Störung. Aus diesem Grunde ging ich zu einer etwas geänderten Einrichtung über, deren ich mich zuweilen selbst jetzt noch bediene. Sie beruht auf der Herstellung eines brennbaren Gases durch Hindurchleiten von Luft durch ein mit gekräuseltem, mit Petroleumäther getränktem Rosshaar gefülltes Blechgefäß (Fig. 81).

Als Gebläse dient ein Kautschukhandgebläse (Fig. 82), wie es zu medicinischen Zwecken gebräuchlich ist und bei jedem Bandagisten bezogen werden kann. Durch Anfügen eines T-Rohres theilt man den Luftstrom in zwei, von welchen der eine durch das Naphtagefäß hindurch geleitet wird, während der andere direct in den Brenner mündet. Durch Schraubhähne am Fuße des Brenners (Fig. 80) können dieselben so regulirt werden, dass ein nichtleuchtendes Flämmchen von mehr oder minder großer Höhe entsteht, wie es gerade gebraucht wird. Durch Drehen des Brennerarms kann dasselbe ebenso wie die vorigen unter die Oeffnung des Objekttisches oder zurückgeschoben werden. Diese einfache Vorrichtung erfüllt durchaus ihren Zweck und ich kann dieselbe bestens empfehlen. Freilich hat sie das Unbequeme, dass man in kurzen Intervallen den Kautschukballon durch Quetschen des eiförmigen Kautschukballs wieder aufblasen muss. Wer diese Störung vermeiden will, kann das Handgebläse durch ein Fußgebläse, wie es zum Glasblasen verwendet wird (vorausgesetzt dass dasselbe, was in der Regel nicht der Fall ist, genügend dicht schließt und einen hinlänglich großen Windkasten besitzt), ersetzen. Noch besser wäre ein Wasserstrahlgebläse, z. B. das von Muencke in Berlin gelieferte oder ein Cylindergebläse, welches seine Bewegung von irgend einem Motor erhält, z. B. einem Federmotor, wie er zuweilen zum Treiben von Nähmaschinen benutzt wird (ich gebrauchte längere Zeit einen solchen Motor aus der Maschinenfabrik von Heilmann, Ducommun & Steinlen in Mühlhausen i/E.), eventuell auch einen Elektromotor, deren es sehr vielfache Construktionen giebt, z. B. den gleichfalls für Nähmaschinen bestimmten Griscom'schen Motor.



Fig. 82.

Ist die Hitze des Flämmchens trotz niedrigster Stellung zu groß, so schiebt man über dasselbe mehr oder weniger weit ein Glimmerblättchen, welches von einem längs des Brennerrohres verschiebbaren Halter ge-

tragen wird. Damit die heißen Flammengase abziehen können, darf der Objektträger nicht unmittelbar auf den Objekttisch aufgelegt werden, sondern etwa auf zwei darauf angebrachte Leisten oder besser auf einen zweiten Objekttisch, welcher mit drei (in Vertiefungen einpassenden) Füßchen auf dem ersten Objekttisch aufruht und behufs der Reinigung leicht abgenommen werden kann.

Ein Uebelstand der besprochenen Einrichtungen, der sich namentlich in solchen Fällen bemerkbar macht, in denen es nöthig ist, die Flamme während der Beobachtung dauernd unter dem Objekte zu belassen, ist der Umstand, dass der Brenner einen Theil des Lichtes absorbiren kann. Er kann dadurch unschädlich gemacht werden, dass man dem Brenner die Form einer unten durch ein Glimmer- oder Glasblättchen geschlossenen Hülse giebt. Es kann dann das Licht durch die (nichtleuchtende) Flamme hindurch zum Objekte gelangen und man bemerkt kaum eine erhebliche Störung der Beleuchtung. Schwieriger ist jedoch die Anwendung eines Polarisators zur Herstellung polarisirten Lichts. Derselbe muss unterhalb der Flamme angebracht werden und die Flamme selbst darf, um genügende Regulirung der Temperatur zu ermöglichen, nicht allzunahe unter dem Objekttisch angebracht werden. Da nun aber die Höhe des Mikroskops eine gewisse Grenze ebenfalls nicht überschreiten darf, so liegt hier eine Schwierigkeit vor, die zweckmäßig nur dadurch zu lösen ist, dass man den Spiegel tiefer als die Tischfläche legt, auf welcher man arbeitet und zur Polarisation einen recht großen Nicol anwendet oder die Strahlen, bevor sie den Nicol durchdringen, durch ein geeignetes Linsensystem parallel macht. Es ließe sich zwar, wenn man letztere Anordnung wählt, auch über der Tischfläche eine genügende Beleuchtungsvorrichtung herstellen, namentlich unter Anwendung von künstlichem Licht, indem man dem Mikroskopspiegel bereits polarisirtes Licht zuleitet, doch erscheint mir dieselbe zu unbequem, und da man ja im Allgemeinen das Mikroskop nicht als transportables Instrument gebraucht, sondern ihm einen bestimmten Standort anweist, so dürfte in den meisten Fällen die tiefliegende Beleuchtung vorzuziehen sein.

Nachfolgend gebe ich einige Stellen aus der Beschreibung der älteren Einrichtung des großen Mikroskops (aus Wied. Ann. XIII, 506, 1881) wieder, welches in Fig. 83 abgebildet ist*).

Das erste, was bei der Construktion zu berücksichtigen war, ist die Stabilität des Ganzen. Gerade weil das Verschieben der Objekte während der Beobachtung einen Hauptpunkt der Untersuchungsmethode bildet, so muss das ganze Instrument so stabil sein, dass man, ohne Be-

---

*) Auf dem Tubus sitzt eine für photographische Zwecke dienende trichterförmige Camera.

sorgnis dasselbe umzustoßen oder auch nur von seiner Stelle zu rücken, die Hände auflegen und auch die für die optischen Untersuchungen nöthigen Drehbewegungen ausführen kann. Daher wird der Fuß des Ganzen von einer sehr schweren, großen gusseisernen Platte *bb* (Fig. 85, S. 128) gebildet, welche durch vier Stellschrauben an ihren Eckpunkten horizontal gestellt werden kann. Da das Instrument zu hoch würde, wollte man es mit diesen Stellschrauben auf die Tischplatte stellen, der Tisch selbst andererseits zu niedrig zum bequemen Sitzen, wollte man seine Füße

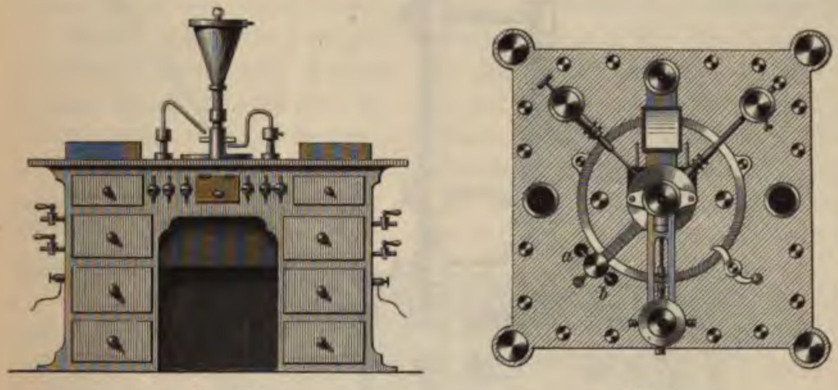


Fig. 83. Fig. 84.

entsprechend verkürzen, so ist diese Platte in eine ihr genau gleichgeformte Oeffnung der Tischplatte eingelassen und steht mittelst der Stellschrauben auf zwei in passender Höhe angebrachten starken und durch mehrfache Querstücke durchaus fest angeschraubten Leisten. In der Fußplatte befinden sich zahlreiche, durch leicht abnehmbare Deckel verschlossene Löcher (siehe Fig. 84) mit Schraubengewinden, um die verschiedenartigsten Stative und sonstigen Nebenapparate darin befestigen zu können. Aus dem gleichen Grunde der besseren Stabilität ist der Verschiebungsmechanismus des Tubus durchaus anders ausgeführt, wie bei den gewöhnlichen Mikroskopen. Es ist nämlich die Hülse, welche denselben trägt, ganz fest mit der Fußplatte durch einen Γ-förmigen Träger verbunden, wie aus der Figur 85 (S. 128) leicht zu ersehen ist*). Es ermöglicht diese Einrichtung, den oberen Querbalken sehr lang zu machen, was für die bequeme Hantierung auf dem Objekttisch von außerordentlichem Vortheil ist. Bei manchen Versuchen, wie beim Experimen-

*) Fig. 85 stellt die Seitenansicht des Instruments dar. Dabei ist das dem Beobachter zugewandte Stück des Tisches weggeschnitten gedacht. Bei beiden Figuren (83 u. 85) fehlen einzelne Theile, welche man sich nach der folgenden Beschreibung leicht vorstellen kann.

tiren mit Schmelzflüssen in Glühtemperatur, wobei eine größere Flamme untergestellt werden muss, ist es nöthig, den Objekttisch höher zu stellen, wodurch selbstverständlich auch eine ziemlich beträchtliche Höherstellung des Tubus verlangt wird, weit größer, als sie durch einfache Verschiebung in der Hülse erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke ist der Γ-förmige Arm aus zwei Theilen angefertigt, nämlich aus einer

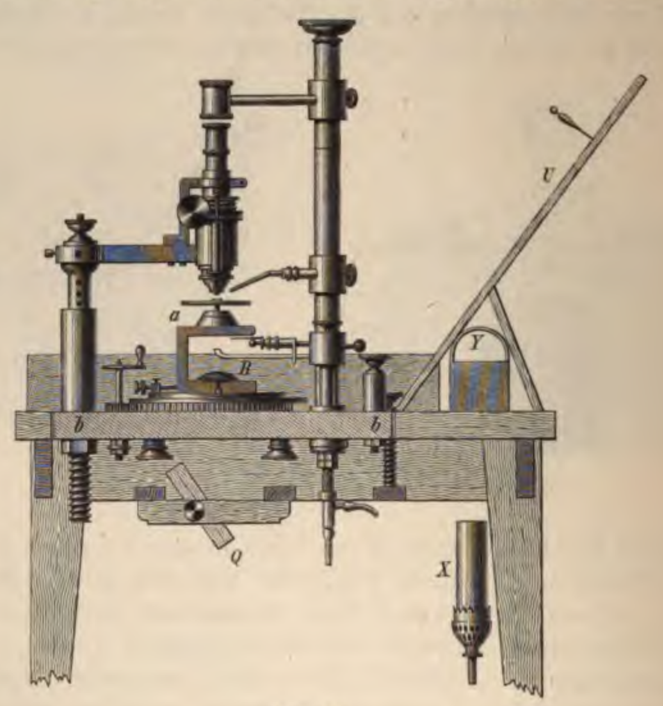


Fig. 85.

fest in die Fußplatte eingeschraubten Röhre und dem eigentlichen Träger, welcher dicht in dieser Röhre verschiebbar ist und durch eine Geradführung beim Auf- und Abschieben stets in gleicher Richtung gehalten wird. Damit nun die oben geforderte Stabilität durch diese Zweitheilung nicht gemindert werde, muss dafür gesorgt sein, dass der Träger absolut sicher in seiner Hülse befestigt werden kann. Der obere Theil ist in regelmäßigen Abständen, die gleich der Verschiebung sind, um welche der Tubus in seiner Hülse auf und ab bewegt werden kann, quer durchbohrt. Um den Träger in einer bestimmten Lage zu fixiren, wird in das gerade passende Loch ein stählener Stift*) eingeschoben

*) Besser würden zweitheilige, zwischen Hülsenrand und Stabende aufgeschichtete Ringe sein.

und die Mutter am unteren Ende fest angezogen. Es wird hierdurch der Stab mit solcher Sicherheit befestigt, als ob er mit dem Rohre ein einziges Stück bildete. Der Tubus ist in seiner Hülse einfach unter Reibung verschiebbar, wodurch die grobe Einstellung bewirkt wird. Diese Hülse *I* ist selbst wieder in einer weiteren, aus zwei Theilen bestehenden Hülse *II* beweglich, indess nicht gänzlich frei. In der Mitte ist sie nämlich mit einem Gewinde versehen, über welches eine Mutter geschraubt ist, die durch arretirende Stifte in der Hülse *II* festgehalten wird. Dreht man diese Mutter, so wird die Hülse *I*, je nach dem Sinn der Drehung, langsam gehoben oder gesenkt, wie es die feine Einstellung erfordert. Damit das Gewinde der Mutter immer dicht an das der Hülse *I* anschließe, sind an *II* noch zwei seitliche enge Hülsen befestigt, welche zwei, unten befestigte Spiralfedern bergen, deren obere Enden an die hervorragenden Theile einer länglichen Platte *f* angreifen, welche über die Hülse *I* geschoben ist und an dem Gewinde derselben anstößt. (Später ersetzte ich diese durch eine auf dem Querarm des Trägers aufliegende einfache Feder.)

Eine weitere Eigenthümlichkeit ist die Befestigung des Objekttisches, welcher nicht wie gewöhnlich mit dem Tubus direkt verbunden, sondern auf einem eigenen ziemlich complicirten Fuß angebracht ist, der einer näheren Beschreibung bedarf. In der Mitte der bereits erwähnten schweren Fußplatte ist eine große konisch ausgedrehte Oeffnung angebracht, in welcher sich ein konisch gedrehter Ring bewegen kann. Derselbe ist an seinem Umfange gezahnt und kann durch ein kleines Triebrad in Umdrehung versetzt werden. Auf diesen Ring ist eine Kreistheilung aufgeschraubt, die durch eine darüber befindliche Blechplatte vor Beschädigung durch Chemikalien geschützt wird*). Unmittelbar auf der getheilten Scheibe ist eine mit zwei parallelen Schlitzen versehene gusseiserne Platte von etwas kleinerem Durchmesser befestigt, auf welcher erst der eigentliche Fuß des Objekttisches beweglich aufgesetzt ist**). Dieser Fuß hat Hufeisenform und ist auf seiner unteren Seite mit zwei nach unten sich verschmälernden Leisten versehen, die genau in die Schlitze der gusseisernen Platte einpassen, so dass er also in der Richtung dieser Schlitze sich verschieben lässt. Diese Verschiebung wird durch eine Mikrometerschraube bewirkt, deren Knopf mit Theilung versehen ist, so dass man leicht die Verschiebung hiermit abmessen kann.

---

*) Später wurde die gezahnte Scheibe mit der Gradeintheilung unter der Fußplatte angebracht und die Theilung unter Vermittelung zweier Spiegel durch ein kleines Mikroskop in der Fußplatte abgelesen.

**) Statt dieser Platte können verschiedene andere Vorrichtungen, Bäder etc. aufgesetzt werden.

Der Ring sowohl wie der Fuß sind ferner noch auf ihrer Unterseite, wie aus der Figur ersichtlich, mit Schrauben und federnden Kautschukringen zur Vermeidung des todten Ganges versehen. Der Fuß trägt eine Säule und diese eine durchbohrte und auf ihrer Oberseite mit einer konischen Erhöhung versehene Platte *a*. Auf letzterer dreht sich um den Konus eine zweite geschlitzte Platte, in deren Schlitz der eigentliche Objekttisch eingeschoben werden kann. Derselbe besteht aus einer dünnen kreisförmigen Platte, welche durch zwei kurze Säulen auf einem in den Schlitz passenden durchbohrten und mit abnehmbarem Griff versehenen Metallschieber befestigt ist. Je nach der erforderlichen Temperatur, der Größe und Form der zu untersuchenden Objekte können indess verschieden gestaltete Objekttische aufgesteckt werden. So z. B. reducirt sich bei Versuchen mit glühenden Schmelzflüssen der ganze Objekttisch auf ein sehr dünnes, rundes, nur in der Mitte mit einer recht kleinen Oeffnung versehenes Metallplättchen, welches von zwei verhältnismäßig hohen und dünnen Säulen getragen wird, um keine zu großen Wärmeverluste herbeizuführen. Es ist in diesem Falle nöthig, die Linsen des Mikroskops zu schützen, was durch eine mit kleiner Oeffnung versehene, ziemlich dicke und große Kupferscheibe bewirkt wurde, welche sich an einem kleinen Stativ auf- und abschieben lässt. Für Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen wird dieselbe hohl angefertigt und während der Beobachtung durch einen hindurchfließenden Strom kalten Wassers auf niedriger Temperatur gehalten. In Fig. 84, welche das Instrument von oben gesehen darstellt, sieht man die zwei Oeffnungen *a*, *b* der Fußplatte, durch welche die wasserzuführenden Schläuche aufsteigen. Die Erwärmung der Objekte wird durch eine kleine nichtleuchtende Flamme einer Mischung von Gas und Luft, welche dem gläsernen Brenner *R* entströmt, hervorgebracht und kann nicht allein durch Kleinstellen der Flamme, sondern auch noch durch einen Schieber gemäßigt werden, welcher aus einem in Messingfassung befestigten Deckgläschen oder Glimmerblättchen besteht und längs eines horizontalen Drahtes verschoben werden kann*). Der Brenner sowohl wie der den Schirm tragende Draht sind in eine metallene Säule eingesetzt, welche an ihrem unteren Ende durch ein rechtwinklig angesetztes Seitenrohr mit der Gasleitung communicirt. Diese Höhlung biegt oben rechtwinklig in die Brennerröhre um und kann daselbst durch eine konisch zulaufende, von oben eingesetzte Schraube verstopft werden. Die ganze Höhlung ist der Länge nach bis zur Biegung von einer dünnen Röhre durchzogen, welche bestimmt ist, die zur Zerstörung der Leuchtkraft der Flamme nöthige Luft

---

*) Später wurde der Brenner, wie aus Fig. 83 zu ersehen, mit vertikalem Auszugsrohr versehen, um denselben höher und tiefer stellen zu können.

zuzuführen und mit einem luftgefüllten Gasometer in Verbindung steht, welcher von Zeit zu Zeit mittelst eines Wassergebläses neu gefüllt wird. Die Säule ist in der Fußplatte nicht fest eingeschraubt, sondern unten konisch verjüngt, in die entsprechende Bohrung der Platte eingeschliffen und vermittelst Schraubenmuttern und Kautschukring nur mäßig fest angezogen, so dass sie sich leicht mittelst eines Handgriffes um ihre Axe drehen lässt. Durch eine Arretirung, hervorgebracht durch zwei bei der Drehung aufeinander stoßende Stifte, ist dafür gesorgt, dass die Drehung sich soweit ausführen lässt, bis die Flamme genau mitten unter der Oeffnung des Objekttisches steht, so dass beim Untersetzen der Flamme alle Vorsichtsmaßregeln bezüglich der richtigen Stellungen überflüssig werden.

Die Beleuchtung der Objekte kann auf zweierlei Art geschehen, entweder durch den Glassatz *Q* (Fig. 85), welcher das Licht einer passend angebrachten Gaslampe *X*, deren Dämpfe durch den Kamin *Y* entweichen, genau unter dem Polarisationswinkel nach oben auf eine Sammellinse reflektirt, oder mittelst eines Hohlspiegels, welcher durch einen leicht zu entfernenden Arm getragen wird, oder endlich mittelst eines in Fig. 84 angedeuteten Glassatzes, der sein Licht durch einen verstellbaren Planspiegel erhält. Die erste Art der Beleuchtung ist die bequemste, und die beiden letztgenannten dienen nur dazu, um auch eventuell das Tageslicht zur Beleuchtung benutzen zu können. Der große Vorzug der ersteren Beleuchtung besteht hauptsächlich darin, dass man stets im polarisirten Licht von genügender und gleichbleibender Stärke arbeitet und jederzeit, selbst während des Erwärmens, sofort mit Hülfe eines auf das Okular gesetzten Nicol'schen Prismas die Schwingungsrichtungen der Krystalle bestimmen kann. Da diese Operation bei vergänglichen Produkten oft sehr rasch ausgeführt werden muss, überhaupt sich im Laufe einer Untersuchung sehr häufig wiederholt, ist dieses Nicol'sche Prisma an einem passend verschiebbaren Arm angebracht, welcher sich je nach der Stellung des Tubus an einer Säule höher oder tiefer stellen lässt. Diese Säule*) ist in ihrem unteren Theile der Länge nach durchbohrt und in der Mitte mit einer Verdickung versehen, in welcher sich die innere Höhlung rechtwinklig umbiegt und nun seitlich in ein abnehmbares, verjüngt zulaufendes, abwärts gebogenes Ansatzrohr ausläuft. Auf der der Mündung entgegengesetzten Seite ist eine konisch zugespitzte Schraube eingesetzt, welche gestattet, die Höhlung zu verschließen und somit der durchströmenden Luft, welche in früher erörterter Weise zur Abkühlung der Präparate dient, den Ausgang zu versperren.

*) Bei der späteren Einrichtung Fig. 83 wurde dieselbe weggelassen.

Um Krystallwinkel oder die Neigung der Schwingungsrichtungen gegen die Krystallkanten messen zu können, ist das Okular des Mikroskops mit einem Fadenkreuz versehen, welches der Polarisationsebene des Glassatzes entsprechend orientirt ist. Zur Ausführung der Messungen ist gewöhnlich nöthig, dass eine Ecke des Krystalles genau unter den Kreuzungspunkt der Fäden zu liegen komme. Es wird dies bewirkt durch die früher beschriebene Mikrometerschraube, und zwar wird der betreffende Eckpunkt, während die Schraube einem der Fäden parallel steht, zunächst unter den anderen Faden gebracht, hierauf vermittelst der ebenfalls beschriebenen Vorrichtung das Objekt um 90° gedreht und wieder mittelst der Schraube verschoben, bis auch die Deckung mit dem zweiten Faden eintritt. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen kann in die Drehvorrichtung ein längerer Hebel eingeschraubt werden, da dieselbe so heiß werden kann, dass ein unmittelbares Berühren mit den Fingern nicht mehr möglich ist.

Beim Drehen des Ganzen ist es natürlich durchaus nöthig, dass die Drehaxe des Objekttisches genau durch den Kreuzungspunkt der Fäden hindurchgehe. Um dieses zu erzielen, ist der Querbalken des Γ-förmigen Armes nicht fest an der vertikalen Säule angebracht, sondern nur vermittelst einer Schraubenmutter fest angezogen, was indess die Stabilität des Ganzen durchaus nicht beeinträchtigt. Um ihn nun in der erwähnten Weise zu justiren, ist die Oeffnung, durch welche die Spindel der Befestigungsschraube hindurchgeht, ziemlich beträchtlich größer und letztere selbst unten vierkantig angefeilt. Gegen die Flächen dieses vierseitigen Prismas drücken vier Schrauben, welche in vier um 90° von einander entfernten Stellen seitlich in den Querbalken eingesetzt sind. Wie aus der Fig. 84 ersichtlich ist, lässt sich durch passende Einstellung derselben die gewünschte Justirung leicht ausführen.

Um endlich auch die Form der Objekte fixiren zu können, ist hinter dem Mikroskop in schiefer Lage ein Zeichenbrett (Fig. 85 *U*) aufgestellt, auf welches mittelst zweier Nadeln ein Blatt Papier aufgespannt wird. Gelangt ein der Abzeichnung würdiges Objekt in das Gesichtsfeld, so wird rasch ein kleines dreiseitiges Zeichenprisma auf das Okular gesetzt und nun in bekannter Weise die Contour des Objektes nachgezeichnet. Damit die Arme während des Zeichnens nicht ermüden und auch sonst während des Experimentirens eine feste Stütze haben, sind auf der Tischplatte zwei Aufsätze angebracht, welche gleichzeitig noch dem weiteren Zwecke dienen, Schubladen mit den nöthigen Chemikalien, Objektträgern, Reinigungsutensilien u. dergl. aufzunehmen.

Man wird leicht bemerken, dass die Einrichtung dieses Mikroskops für Untersuchungen, welche sich lediglich auf Beobachtung von Umwandlungserscheinungen beschränken, überflüssig complicirt ist. Diese

scheinbar unnöthigen Complikationen waren dadurch bedingt, dass ich das Instrument gewissermaßen zu einem Universalinstrument für mikrophysikalische Untersuchungen ausbilden wollte.

Ein einfacheres Instrument, welches ich später construirte, ist von solchen unnöthigen Theilen frei.

Den Fuß dieses vereinfachten Krystallisations-Mikroskops bildet die eiserne Platte *aa* (Fig. 86), welche in der Ebene des Tisches, wie die punktirten Umrisse in Fig. 87 (S. 134) zeigen, festgeschraubt wird. In denselben ist die Drehscheibe *p* eingelassen, auf welche oben das Objekttischchen *o* mittelst dreier Füßchen lose eingesetzt ist, mit genügendem Zwischenraum, um den Verbrennungsgasen, wie die Pfeile andeuten, den Abzug zu gestatten. Unten an dieselbe ist die Theilscheibe *z* angebracht, deren Theilung sich auf der oberen Seite befindet, so dass sie durch die mit Glas verschlossene Oeffnung *w* direkt abgelesen werden kann. Es würde sich vielleicht empfehlen, diese Theilscheibe aus Milchglas herzustellen und mittelst eines kleinen Spiegelchens von unten her zu beleuchten, so dass die Theilstriche schwarz auf hellweißem Grunde erscheinen. Die Umdrehung der Scheibe erfolgt mittelst des Handgriffs *y* (der zweckmäßig etwas niedriger steht als die Oberfläche des Objekttischchens) und wird durch einen arretirenden Stift gehemmt, sobald der Index in der Oeffnung *w* auf den Theilstrich Null weist. Die Centrirung wird ermöglicht durch die Lockerung der Schrauben, mittelst deren der Γ-förmige Träger des Mikroskops auf der Platte befestigt ist. Vollkommen kann sie natürlich nicht erreicht werden, aber immerhin genügend, da nur schwache Vergrößerungen bis zu 100 Mal zur Anwendung kommen. Der Analysator *n* ist bei dem Exemplare, welches ich wirklich benutze, um ein Charnier drehbar am oberen Ende des Tubus befestigt, so dass er, wenn nöthig, sehr rasch über das Okular geschoben und ebenso rasch wieder entfernt werden kann. Diese Einrichtung bedingt ein kleines Gesichtsfeld, gewährt aber den großen Vortheil, dass weder Vergrößerung noch scharfe Einstellung durch Verschieben des Nicols geändert werden. Die Aenderung des Gesichtsfeldes wird vermieden durch die Einrichtung, wie sie bei dem Fuess'schen Mikroskop beschrieben wurde; ich hatte indess nicht Gelegenheit, mit demselben zu arbeiten und beschränke mich deshalb auf die kurze Erwähnung. Der Polarisator *u* (Fig. 87) ist an einem beweglichen Arm angebracht

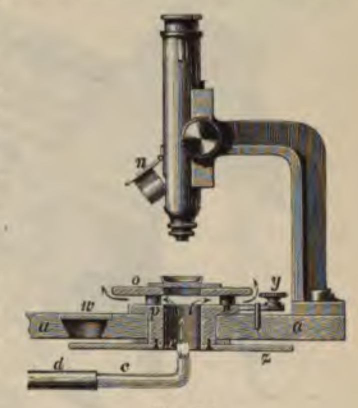


Fig. 86.

und kann mittelst des Griffes *m* nach Bedarf vorgeschoben oder wieder entfernt werden. Man erkennt an der Figur ferner die als Lichtquelle dienende Lampe *r*, deren Licht durch den Spiegel *s* reflektirt und durch die Linse *t* auf das Präparat concentrirt wird. Letzteres kann von unten, wie erwähnt, mittelst des kleinen beweglichen Brenners *cde* erwärmt und von oben durch das Blaserohr *f* abgekühlt werden.

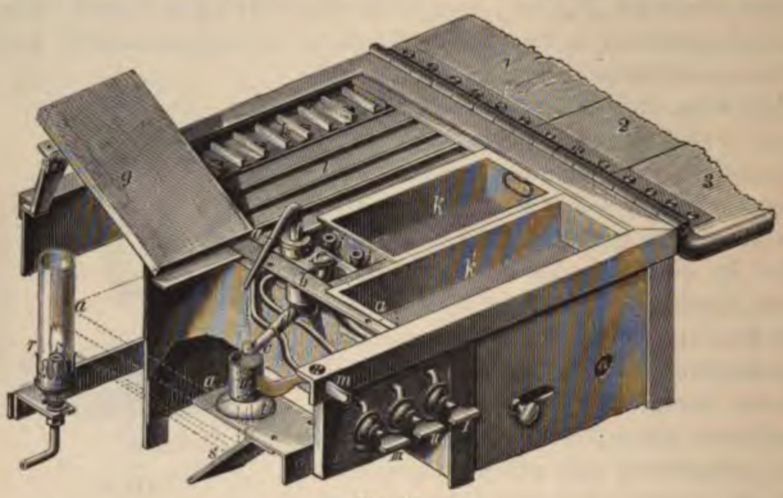


Fig. 87.

Die Tischplatte ist in einzelne Theile 1, 2, 3 zerlegt, welche um Charniere umgelegt werden können und so als Vergrößerung der Tischfläche dienen. *g* dient gleichzeitig als Schirm gegen das intensive Licht der Lampe und als Zeichenbrett zum Nachzeichnen der Objekte bei aufgesetztem dreiseitigem Zeichenprisma oder schief stehendem Deckglas. Die Hähnchen *I*, *II*, *III*, sowie drei entsprechende auf der anderen Seite des Tisches reguliren die Beleuchtungslampe, die kleine bewegliche Flamme, sowie deren Luftzufuhr, die Luftzufuhr zu dem Blaserohr und die Flammen der beiden Herde auf der rechten und linken Seite des Tisches. Der auf der rechten untern Seite der Figur sichtbare viereckige Zapfen und der aus einem Schlitz hervorragende Griff gehören einem Federmotor an und sind dazu bestimmt, denselben aufzuziehen resp. zu bremsen. Der den Druck regulirende viereckige Glockengasometer ist symmetrisch dazu auf der linken Seite des Tisches angebracht. Das Anbringen des Federmotors an dem Tische selbst hat einerseits den Vortheil, den Apparat möglichst compendiös zu machen, es ist aber andererseits mit dem Nachtheil verbunden, dass kleine Störungen im Gange des Mechanismus nicht unerhebliche Erschütterungen des Tisches bewirken und dadurch die Beobachtungen stören.

Als besonders bequem bei dieser vereinfachten Construktion des »Krystallisationsmikroskops«, wie ich es genannt habe zur Andeutung, dass es vorzugsweise der Krystallanalyse dienen soll, ist hervorzuheben die niedrige Lage des Objekttisches, welcher fast mit der Tischfläche in gleicher Ebene liegt, so dass das Arbeiten sehr wenig ermüdet, subtile Operationen also auch mit größerer Sicherheit ausgeführt werden können, als wenn der Objekttisch wie gewöhnlich sehr hoch liegt.

Die obere Fläche des in Bezug auf die Durchschnittsebene der Figur 87 ganz symmetrischen Arbeitstisches enthält ferner noch zu beiden Seiten des Objekttisches vier Blechtröge *kk'*, von denen die beiden auf der linken Seite und der vordere der rechten zur Aufnahme der Reagentien und verschiedener Untensilien, welche während des Arbeitens gebraucht werden, wie Objektträger, Uhrgläser, Tropfgläschen, Wischlappen, Pincetten, Nadeln u. s. w. dienen, während der vierte etwas kleinere *k* auf der rechten Seite ein leicht zu entfernendes Becken für Wasser zum Abwaschen gebrauchter Objektträger bildet. Der *k* auf der linken Seite entsprechende Trog ist, da dort die Erwärmungs- und Abkühlungsvorrichtungen sich natürlich nicht wiederholen, ebenso lang als der *k'* entsprechende. *l* sind Roststäbe, auf welche momentan nicht gebrauchte oder zum Abkühlen bestimmte Präparate aufgelegt werden können. Ganz hinten, d. h. längs der vom Beobachter entfernten Tischkante, befindet sich rechts und links je ein System von Vorwärmern *h*.

Bei länger dauernden Versuchen ist es nämlich zweckmäßig, eine größere Zahl von Präparaten vorzuwärmen, um nicht durch das Erhitzen jedes einzelnen zu viel Zeit zu verlieren.

Bei dem früher erwähnten großen Mikroskope benutzte ich hierzu die zur Beleuchtung dienende Flamme. Das in der Fig. 85 gezeichnete Kamin *Y* wurde abgehoben und durch einen viereckigen Blechkasten mit 16 vertikalen Rohransätzen ersetzt. Ueber den Oeffnungen der letzteren befand sich ein gitterförmiger Rost, dessen Oeffnungen mit denjenigen der Rohre sich deckten, so dass darauf gelegte Präparate durch die heißen Verbrennungsgase der Lampe, welche ihren Weg durch den Eisenblechkasten und die Rohre nehmen mussten, auf sehr einfache Weise bis zu Temperaturen von 50°—150° erhitzt wurden, was für sehr viele Fälle genügt. Die Vorrichtung bot noch das Angenehme, dass die verschiedenen Rohre verschiedene Temperaturen erzeugten, die mittleren die höchsten, die am Rande des Kastens die niedrigsten. Wurde ein Präparat zu warm, so brachte man es auf den Theil des Rostes, der über den Kasten hinausragte, worauf sie sich um so rascher abkühlten, je weiter sie von dem Kasten entfernt waren. Später habe ich die Vorrichtung wieder verlassen, weil die so erzielten Temperaturen doch nicht für alle Fälle genügten und zwei Vorrichtungen zum Vorwärmen

zu viel Raum beansprucht hätten. Ich ersetzte sie durch ein System von kleinen Flämmchen (Fig. 88), deren heiße Verbrennungsprodukte durch kurze Schornsteine den auf zwei dünnen Schienen liegenden Präparaten zugeführt werden. Unter letztere werden kleine engmaschige Drahtnetze untergelegt, da die Objektträger bei höheren Temperaturen zu leicht zerspringen. Die Flämmchen sind Gasflämmchen, welche alle zugleich durch einen Hahn regulirt werden können.

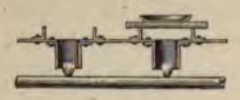


Fig. 88.

Außer mit Röhren zur Gas- und Luftzuführung ist der, nebenbei bemerkt, ganz aus Eisen construirte Tisch, auch mit Wasserleitungsröhren, nämlich Zu- und Abfluss, versehen, deren Mündungen in der Figur durch *ii* bezeichnet sind. Sie dienen dazu, den für Wasserkühlschirme nöthigen Wasserstrom zu liefern und besitzen Endstücke zum Aufstreifen von Kautschukschläuchen.

Der Wasserschirm besteht aus einer doppelwandigen Hülse, welche das ganze Objektiv umgiebt und unten durch eine dicke Kupferplatte abgeschlossen wird, welche in der Mitte durchbohrt ist, aber so eng, dass gerade eben noch die nöthige Menge Lichtstrahlen in das Objektiv eindringen kann. Durch zwei seitliche Ansatzröhren wird zwischen die zwei Wände Wasser zu- resp. fortgeleitet und Hähne gestatten diesen Wasserstrom so zu reguliren, dass das Objektiv hinreichend kalt gehalten wird, um keiner Gefahr ausgesetzt zu sein, andererseits aber doch hinreichend warm wird, um eine Condensation des in den Flammengasen enthaltenen Wassers unmöglich zu machen. Bei Beobachtung mit derartig hohen Wärmegraden empfiehlt es sich, den Tubus gebrochen zu gestalten (unter Einfügung eines Platinspiegels oder Prismas), da man andernfalls allzusehr durch die heißen Verbrennungsprodukte, welche bei gewöhnlicher vertikaler Anordnung gerade das Gesicht treffen, belästigt wird. Durch Anbringen eines dicken Kupferschirms kann man zwar diesem Uebelstand einigermaßen abhelfen, doch ist derselbe während der Beobachtung recht unbequem und lästig, verdient also keine Empfehlung.

Versuche, die heißen Gase mittelst eines durch einen kleinen Gasmotor getriebenen Ventilators abzusaugen, fielen ebenfalls nicht befriedigend aus, abgesehen von der Complicirtheit dieser Vorrichtung.

Der Objekttisch muss für solche Beobachtungen ebenfalls etwas umgestaltet werden, da der gewöhnliche eine zur Erzielung hoher Temperaturen durch die kleine Gebläseflamme viel zu große Masse und fläche besitzt und außerdem der Objektträger nicht mehr mit den 'asst werden kann, die Verschiebung somit auf den ganzen vertheilt werden muss. Ich verwende für solche Fälle ein

besonderes kleines Objekttischchen, bestehend aus einer relativ schweren Fußplatte und aufgeschraubtem Dreifuß aus Platinblech. Die Fußplatte erhält zweckmäßig zwei Griffe aus Wärme schlechtleitendem Material, mittels deren sich dieses Tischchen ganz wie sonst ein Objektträger auf dem festen großen Objekttisch verschieben lässt. Die benutzten Objektträger dürfen natürlich ebenfalls nicht groß sein (etwa 1 qcm Fläche und $^1/_2$—1 mm dick) und als Deckgläschen dienen gewöhnliche flache dünne Gläschen, annähernd von gleicher Größe wie der Objektträger. Bei Herstellung des Präparates legt man zunächst den kleinen Objektträger auf das Tischchen, bringt den zu schmelzenden Körper in Pulverform auf, hält nun das Tischchen über eine kleine vertikale Gebläseflamme bis Schmelzung eintritt, lässt etwas abkühlen, legt das Deckglas auf und erhitzt von Neuem bis zum Schmelzen, so dass sich nunmehr der Raum zwischen Objektträger und Deckglas mit völlig blasenfreier geschmolzener Masse anfüllt. Jetzt setzt man das Tischchen auf den Objekttisch des Mikroskops, stellt die Linsen ein und erhitzt von Neuem durch Untersetzen der kleinen beweglichen Flamme, welche man hinreichend hoch gestellt und durch kräftige Luftzufuhr gleichfalls in eine Gebläseflamme verwandelt hat. Bei Untersuchung eines noch unbekannten Präparates ist es zweckmäßig, zunächst eine nur schwache Vergrößerung mit großem Objektabstande anzuwenden und erst, wenn man sich über die näher zu untersuchenden Einzelheiten genügend orientirt hat, zu stärkerer (100facher) Vergrößerung überzugehen.

Für spezielle Zwecke mag es zweckmäßig sein, die Erwärmung durch einen in das Präparat eingeschlossenen oder dicht unter dem Objektträger angebrachten feinen Platindraht zu bewirken, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wird, wobei man zur Zuleitung des Stromes den im folgenden Abschnitt beschriebenen Apparat für Elektrolyse gebrauchen könnte, im Allgemeinen dagegen dürfte eine elektrische Heizung zu umständlich sein.

Bei Temperaturen über Rothgluthhitze ist die Anwendung gläserner Objektträger in Folge des Erweichens nicht mehr zulässig. Es dürfte sich in diesem Falle empfehlen, das Präparat unbedeckt auf ein Stückchen Platindrahtnetz zu bringen, wo es sich im geschmolzenen Zustande in Form von Lamellen, welche die Maschen ausfüllen, festhält. Anstatt durch die Gebläseflamme würde das Drahtnetz zweckmäßiger durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht, den man quer durch das Drahtnetz hindurchleitet. Durch passende Regulirung der Stromstärke lässt sich der Glühzustand des Drahtnetzes und somit auch der Substanz leicht in beliebiger Weise abstumpfen.

Die beiden beschriebenen Mikroskope genügen ihrem wichtigsten Zwecke, der Beobachtung der Krystallisationserscheinungen, sehr wohl,

gestatten auch Beobachtungen anderer Art, sind aber in Folge ihrer complicirten Einrichtung, wenn man dieselbe vom Mechaniker ausführen lässt, theuer*) und nur schwierig zu transportiren. Ich wurde deshalb von mehreren Seiten darum ersucht, speziell für krystallographische Zwecke eine etwas handlichere Form zu construiren, am besten einen Nebenapparat, der sich an einem beliebig gestalteten käuflichen Mikroskop ohne viele Umstände anbringen ließe. Auch ich selbst empfand ein solches Bedürfnis nach einem leicht transportabeln Instrument, welches wenigstens die wichtigsten Arbeiten, wenn auch mit weniger Bequemlichkeit, auszuführen gestattete und gleichzeitig völlig unabhängig von vorhandener Gas- und Wasserleitung wäre. Aus diesem Grunde habe ich neuerdings ein älteres großes Merz'sches Mikroskop (bezogen 1866), dessen Objektive durch solche von Zeiss ersetzt wurden, mit Vorrichtung zur Erwärmung und Abkühlung, centrirbarem Drehtisch und Polarisation und photographischer Kammer nebst Vorrichtung für Magnesiumlicht versehen lassen, welches seiner Bestimmung sehr wohl entspricht. Die Fig. 90 zeigt eine nach einer Photographie geschnittene Abbildung dieses Instruments; Fig. 89 außerdem den Durchschnitt des drehbaren Objekttisches.

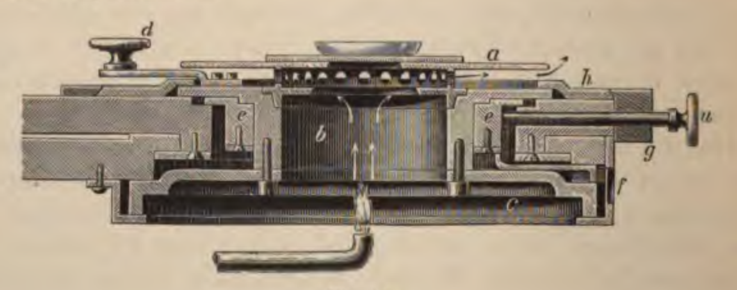


Fig. 89.

Vor Allem war es nöthig, dieses Instrument mit einem centrirbaren Objekttisch mit Kreistheilung zu versehen, welch' letztere möglichst vor Beschädigung durch Säuretropfen und Dämpfe geschützt werden musste. Da bei dem Instrument, so wie bei den meisten gewöhnlichen größeren Mikroskopen, die obere Hälfte drehbar war, so wurde die Construktion etwas complicirt, so wie sie in Fig. 89 im Durchschnitt dargestellt ist. Der eigentliche, zweckmäßig mit Platin überzogene Objekttisch *a* ist nur lose in den hohlen Drehzapfen *b* eingesetzt, an welchen unten die Theilscheibe *c* angeschraubt ist. In den cylindrischen Ring, welcher die Objekt-

---

*) Mechaniker F. Maier in Strassburg i. E., Krämerg. 10, liefert das zweite Mikroskop zu 450 Mark.

tischplatte trägt, sind dicht nebeneinander große Löcher eingebohrt, um, wie die Pfeile andeuten, den von der kleinen Flamme aufsteigenden

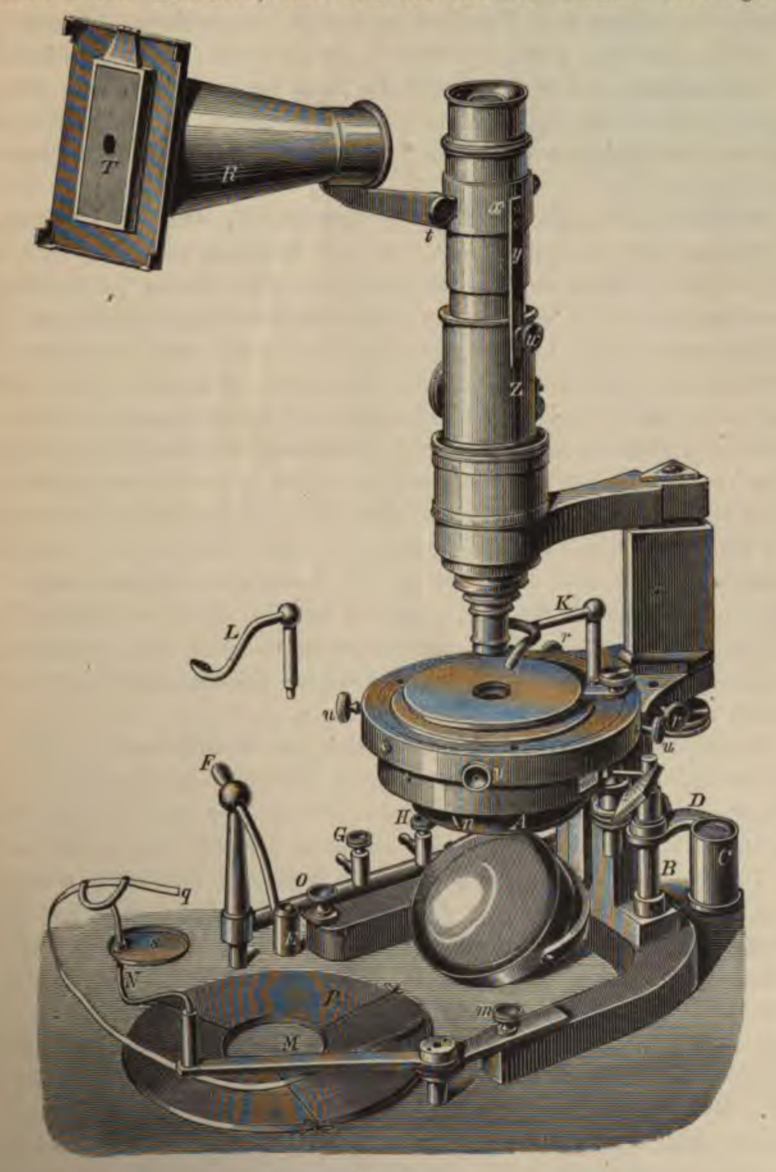


Fig. 90.

Verbrennungsgasen den Abzug zu gestatten. Die Umdrehung des Dreh-
s erfolgt mittels des niedrigen Handgriffes d, welcher an eine
anschlägt, sobald der Index der Theilscheibe auf Null weist.

Letztere trägt ihre Theilung am Rande und ist geschützt durch einen Rahmen, welcher nur gegenüber dem Index bei *f* ein kleines durch Glimmer verschlossenes Fensterchen besitzt, gegenüber welchem sich ein schief gestellter Spiegel befindet, so dass man von oben während der Beobachtung die Stellung der Theilung beurtheilen kann. Letztere empfängt durch den Spiegel gleichzeitig, eventuell unter Zuhülfenahme eines zweiten Spiegels oder einer besonderen Lampe, die nöthige Beleuchtung.

Der Index ist mit der Hülse *e* verschraubt, damit bei Centrirung des Tisches sich derselbe nicht von der Theilung entferne. Die vorhandene Drehbarkeit der oberen Hälfte des Mikroskopes ist durch zwei Schrauben (*rr* in Fig. 90) in sehr enge Grenzen eingeschränkt und dient lediglich noch dazu, nach vollzogener Centrirung den Index mit dem Nullpunkt der Theilung zu völliger Coincidenz zu bringen. Die Centrirung selbst ist ermöglicht dadurch, dass sich der Drehzapfen in der verschiebbaren Hülse *e* (Fig. 89) dreht, welche mittelst der in Fig. 90 sichtbaren vier Schrauben *uu* innerhalb gewisser Grenzen verschoben und in der richtigen Stellung fixirt werden kann. Diese Hülse muss erhebliche Dicke besitzen, da sie andernfalls beim Anziehen der Schrauben als Bremse wirkt und die Drehung des Zapfens unmöglich macht. Der Reifen *g* und die Deckplatte *h* waren bereits früher vorhanden, sind nicht durchaus nöthig, aber ganz bequem, um bei etwa eingetretener Verunreinigung die einzelnen Theile bequem ablösen und eventuell neu lackiren oder beizen zu können.

Unter dem Objekttisch befindet sich die Blendscheibe *A* (Fig. 90) in unveränderter Form mit der einzigen Abänderung, dass die kleinste Oeffnung durch eine große ersetzt ist, in welcher sich mittelst des in Fig. 90 sichtbaren Stielchens *n* eine halbmondförmige Scheibe drehen lässt.

Der Polarisator *C* ist an dem an einer Säule *B* verschieb- und drehbaren Arm *D* angebracht, so dass er, wenn nöthig, durch zwei Handbewegungen rasch unter die Oeffnung des Objekttisches geschoben und wieder entfernt werden kann. Diese Beweglichkeit ist nöthig, da der Nicol während der Erwärmung entfernt werden muss und die Erwärmung nach Beseitigung der Flamme nicht lange anhält. In diesem Punkte steht also das Instrument dem früher beschriebenen großen wesentlich nach. Man könnte zwar dadurch, dass man das auf den Spiegel auffallende Licht zuerst einen großen Nicol und eventuell passende Condensationslinsen passiren ließe, gleichzeitige Anwendung von polarisirtem Licht und Erwärmung ermöglichen, doch würde die Vorrichtung im Verhältnis zu ihrem Nutzen zu störend und zu kostspielig sein.

Die Vorrichtung zur Erwärmung besteht aus dem kleinen, um ein Gelenk mit Anschlag beweglichen, mit dem Handgriff *F* versehenen

Brennerarm *FE*, welchem durch die beiden Schraubhähne *G* und *H* Gas und Luft zugeführt werden. Der Brenner *E* ist unten durch ein Glimmerblättchen geschlossen, um den Lichtstrahlen den Durchgang zu ermöglichen, so dass also die Beleuchtung des Präparates theilweise durch die Flamme hindurch erfolgt. Das Luftrohr setzt sich innerhalb des Gasrohres noch fort bis zum Anfang des beweglichen Armes. Man regulirt Gas- und Luftzufluss so, bis die Flamme von passender Größe und eben nichtleuchtend erscheint. Steht keine Gas- und Luftleitung zur Verfügung, so verfährt man wie bei dem früher (pag. 124) beschriebenen Brenner für Petroleumäther.

Um die Präparate abzukühlen, kann in den Objekttisch das in der Fig. 90 gezeichnete gegabelte Knierohr *K* eingesteckt werden, welches durch eine in dem Fuße des Mikroskopes angebrachte Bohrung einen Luftstrom erhält und diesen von oben auf das Präparat leitet. Durch einen in der Figur nicht sichtbaren Schraubhahn am Fuße des Mikroskopes lässt sich dieser Luftstrom, zu dessen Erzeugung ein Kautschukhandgebläse ausreicht, passend reguliren, so dass man z. B. bei Regulirung der untergesetzten Flamme bis etwas über den Schmelzpunkt des Präparates durch Aufdrehen der Schraube Erstarrung, durch Zudrehen Schmelzen bewirken kann, ebenso bei einer krystallisirenden heißen Lösung Wachsen oder Auflösen der Krystalle. Die Erwärmungsvorrichtung kann mittelst zweier Griffschrauben, von denen in Fig. 90 nur die eine *o* sichtbar ist, leicht auf dem einen Schenkel des hufeisenförmigen Mikroskopfußes befestigt oder wieder davon abgelöst werden.

Erzeugt man die Gasflamme mittelst des Handkautschukgebläses, so ist es zweckmäßig, zur Erzeugung des Luftstromes ein zweites, vom ersteren unabhängiges Gebläse zu nehmen, da andernfalls von dem Luftstrom die unangenehmen Petroleumätherdämpfe theilweise mitgeführt werden. Es ist ferner zweckmäßig, wenn sich an dieses Blaserohr eine zweite plattgedrückte, schräg aufwärts gerichtete Spitze (Fig. 90 *L*) ansetzen lässt, welche entweder mit der ersten combinirt oder auch allein gebraucht werden kann und dicht unter dem Objektiv mündet, derart, dass sie einen fächerförmigen Luftstrom gegen dasselbe bläst. In manchen Fällen würde nämlich durch aufsteigende Dämpfe die Linse des Objektivs beschlagen und alle weitere Beobachtung unmöglich sein. Der Luftstrom verhindert dies und zwar so vollständig, dass man sehr wohl noch das Kochen einer ganz unbedeckten Flüssigkeit beobachten kann. Derselbe gewährt ferner noch einen zweiten Vortheil, nämlich den, dass, im Falle sehr starke Erwärmung nöthig ist, das Objektiv durch die abkühlende Wirkung dieses »Luftschirms« gegen Beschädigung, insbesondere Zerstörung der die Linsen verkittenden Canadabalsamschicht geschützt wird.

Das Okular des Mikroskopes, in welchem ein Glasmikrometer mit langen Theilstrichen unverrückbar befestigt ist, ist am Rande mit einem Zahn versehen, der genau in einen entsprechenden Ausschnitt des Tubusrandes eingreift. In dieser Stellung stehen die Theilstriche des Mikrometers der Schwingungsrichtung des Polarisators parallel. Soll nun die Lage der Schwingungsrichtungen in einem Krystall gegen eine Kante desselben bestimmt werden, so verfährt man in folgender Weise: Man bewegt zunächst die Drehscheibe des Objekttisches mittelst des Griffes bis zum Anschlag, so dass der Index der Theilung auf Null weist. Nun dreht man, während man die Drehscheibe am Griffe festhält, die Platte a Fig. 89 so lange, bis die betreffende Krystallkante den Theilstrichen des Mikrometers parallel läuft. Nun schaltet man Polarisator und Analysator ein und dreht die Drehscheibe bis zur Dunkelstellung des Krystalls. Der Winkel, auf welchen nun der Index weist, ist direct der gesuchte; man erspart also alle weitere Rechnung.

Bezüglich der Anfertigung von Mikrophotographien wurde bereits früher bemerkt, dass die meisten bis jetzt bekannt gewordenen mikrophotographischen Apparate für physikalische und chemische Zwecke nicht mit Vortheil zu gebrauchen sind, da sie zu plump und zu wenig handlich sind. Es handelt sich hierbei meist nicht um Dauerpräparate, sondern um sehr vergängliche Erscheinungen, die eben in dem Momente, in dem man sie zufällig wahrnimmt, für einige Sekunden festgehalten und auf der photographischen Platte fixirt werden müssen. Es muss somit der photographische Apparat während der Beobachtung mit der gewöhnlichen Einrichtung des Mikroskops schon bereit stehen und im richtigen Momente durch wenige Handgriffe sofort in Thätigkeit gesetzt werden können. Die bis jetzt construirten Apparate verfolgen dagegen in erster Linie den Zweck, möglichst große und scharfe Bilder von Präparaten herzustellen, welche durchaus oder wenigstens lange Zeit dauerhaft sind und in beliebiger Stellung sich wenden und drehen lassen.

Die Einrichtung, deren ich mich selbst bediene, ist bei Fig. 90 zu sehen. Der Trichter, welcher die photographische Camera darstellt, besitzt keinen Auszug oder anderweitige Complikation und ist mittels eines Charniers mit Anschlag an einen federnden Ring befestigt, der in passender Höhe an den Tubus festgeklemmt wird. Auf einer Seite ist ein nach abwärts gehender Fortsatz daran befestigt, welcher nach vollzogener feiner Einstellung durch eine an der festen Hülse des Mikroskops angebrachte Schraube festgeklemmt werden kann, so dass durch die ferneren Manipulationen, wie Aufsetzen der Cassette und Ausziehen des Schiebers die scharfe Einstellung nicht mehr verdorben werden kann. Die Visirscheibe ist durch Charnier dauernd mit dem Trichter verbunden und besteht aus matt gemachter Spiegelglasscheibe mit einem durchsichtigen,

nur mit sehr feinen Strichen durchzogenen Fleck in der Mitte. Mit derselben ist gleichfalls fest verbunden die kleine, zur Einstellung dienende Lupe, die sich innerhalb gewisser Grenzen über die Scheibe verschieben läßt. Die Cassette wird nur einfach in den viereckigen Rahmen, welcher den Rand des Trichters bildet, eingelegt. Sie ist aus dünnem Messingblech hohl gefertigt, würde aber vielleicht noch zweckmäßiger aus Aluminium hergestellt werden. Die Beleuchtung erfolgt mit Hülfe von Magnesiumlicht, und zwar ist zu diesem Behufe an den Fuß des Mikroskops durch eine Griffschraube ein mit Anschlaggelenk versehener beweglicher Arm angeschraubt, dessen Ende ein kurzes Stativchen zur Aufnahme eines Endes Magnesiumband trägt, welches, einfach auf die Kante gestellt, in die geschlitzten Enden der beiden Gabelzinken eingedrückt wird. Letztere haben ungleiche Länge, so dass das Magnesiumband schief zu stehen kommt und zwar gerade in die Richtung von der Gabel nach der Mitte des Spiegels, welche identisch sein muss mit der Richtung der gewöhnlich zur Beleuchtung dienenden Lichtquelle zur Mitte des Spiegels, so dass beim Abbrennen der Lichtpunkt stets in gleicher Richtung in Bezug auf den Spiegel bleibt. Durch einige Probeversuche passt man die Länge des tragenden Armes so ab, dass das Ende des vorstehenden Stückes des Magnesiumdrahtes, wenn dieses gerade die nöthige Länge hat, dicht unter die kleine, sonst zur Heizung der Objekte dienende Flamme zu stehen kommt, wenn diese bis mitten vor den Spiegel gedreht wird. Derselbe brennt dann entzündet nur bis zur Gabel weiter. Die Asche fällt in ein unter der Gabel befindliches Tellerchen. Schon vor Beginn der Untersuchung wird der Magnesiumdraht in die Gabel eingeklemmt, so dass man im Falle des Gebrauchs nur nöthig hat, den tragenden Arm bis zum Anschlag zu drehen und mit der andern Hand das Flämmchen vorzuschieben, bis es unter dem Ende des Magnesiumbandes steht. Die Entzündung erfolgt alsbald, und in zwei bis drei Sekunden ist die Aufnahme ohne weiteres Zuthun vollendet. Die Entwicklung und Fixirung verschiebt man zweckmäßig bis zu gelegener Zeit und nimmt sie am besten Abends bei eingetretener Dunkelheit vor beim Scheine einer Petroleum- oder Gaslampe mit rothem Cylinder und Deckel. Man steckt also nach beendeter Aufnahme die Platte in eine geeignete lichtdichte Schachtel und versieht die Cassette sofort mit einer neuen. Natürlich muss dieses im Dunkeln geschehen, man muss also entweder ein Dunkelzimmer oder einen sog. Wechselkasten besitzen. Einfacher benutze ich zu gleichem Zwecke zuweilen einen großen dichten Teppich aus weichem Tuch, der auf einen nicht zu kleinen Tisch aufgelegt eine primitive Dunkelkammer bildet. Man bringt schon zuvor die beiden Schachteln, die eine den Vorrath an Trockenplatten enthaltend, die andere zur Aufnahme der fertigen Aufnahmen

dienend, darunter und bringt dann im Falle der Arbeit auch die Cassette darunter und besorgt das Ein- und Ausschieben der Platten nach dem Gefühl, was keine weiteren Schwierigkeiten bereitet. Zu achten ist nur darauf, daß man während der Manipulation die Arme nicht etwa emporhebt, so dass ein seitlicher Lichtschimmer unter den Teppich gelangen kann.

Hat man so die Cassette neu gefüllt, so legt man sie neben das Mikroskop bereit, um nicht, wenn sie nöthig sein sollte, lange suchen zu müssen. Zeigt sich ein Objekt, welches der Fixirung durch Photographie würdig erscheint, so klappt man sofort den Trichter über das Okular, über diesen die Visirscheibe, stellt rasch scharf ein, stellt fest, klappt die Visirscheibe wieder ab, legt die Cassette auf, zieht den Schieber, dreht nun den Magnesiumbandhalter und das Flämmchen in die schon vorhin angegebene Lage, und alsbald ist wieder eine Aufnahme beendet. Mit einiger Geduld kann man in diesen verschiedenen Griffen sich viel Uebung erwerben, so dass sie sehr rasch nach einander folgen und sich das Präparat während dessen kaum ändern kann. Die meiste Zeit beansprucht immer die Einstellung; es dürfte sich hieran wohl kaum etwas ändern lassen, zumal da die Einstellung für Photographie sorgfältiger ausgeführt werden muss, als die für subjektive Beobachtung. Man führt dieselbe mit Hülfe einer Lupe mit Gestell aus, welche so eingestellt wird, dass man zunächst die rauhe Seite der Glasplatte scharf sieht. Die eigentliche Einstellung besorgt man dann auf dem durchsichtigen Fleck der Visirscheibe. In Fällen, wo die Aufnahme in äußerst kurzer Zeit erfolgen muss, bediene ich mich des im Folgenden beschriebenen Projektionsmikroskops und einer elektrischen Laterne von der für Projektionen üblichen Form. Zunächst wird das Bild auf einen Schirm neben den Schieber einer Casette projicirt, nach beendeter Einstellung das Lichtstrahlenbündel durch Drehen des Reflexionsprismas von dem Schirm auf den Schieber der Cassette geleitet, sodann durch einen an der Laterne angebrachten Schieber abgeschnitten, nun der Schieber der Casette zurückgezogen, so dass die empfindliche Platte frei liegt, und für einen Moment der Schieber der Laterne geöffnet, sofort wieder geschlossen, alsdann auch der der Casette. Selbstverständlich muss in diesem Falle das Zimmer möglichst vollkommen dunkel sein, da es selbst die Camera bildet.

Als Platten benutzt man am bequemsten Gelatinetrockenplatten, zur Entwickelung Eisenoxalat oder Talbot's haltbaren Pyrogallusentwickler, zur Fixirung 10%ige Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Die Platten werden über Nacht in ein größeres Gefäß mit Wasser, am besten Regenwasser, eingelegt, dann (nicht an die Sonne) zum Trocknen aufgestellt. Die Positive werden am einfachsten mit Brom- oder Chlorsilbergelatinepapier durch 1—6 Sekunden langes Beleuchten unter

dem Negativ bei Gaslicht hergestellt, welches in gleicher Weise entwickelt und fixirt, aber vor dem Fixiren noch $^1/_4$ Stunde in gesättigte Alaunlösung gelegt wird. Zum Trocknen wird es mit der Bildseite auf eine zuvor mit Talkpulver eingeriebene Glasplatte gelegt. Es löst sich dann nach dem Trocknen von selbst von derselben ab und besitzt hohen Glanz.

Will man Copien nicht schwarz auf weiß, wie sie diese Papiere liefern, sondern in dem braun-violetten Ton, den gewöhnliche Photographien besitzen, erhalten, so verwendet man haltbares gesilbertes Eiweißpapier von Talbot, welches so lange unter dem Negativ dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wird, bis es etwas dunkler ist als es werden soll. Man legt es sodann in haltbares Goldbad (ebenfalls von Talbot zu beziehen), bis der gewünschte Farbenton eingetreten ist, dann in die Lösung von unterschwefligsaurem Natron (für 10 Minuten) und schließlich über Nacht in reines Wasser. Soll die Copie überzeichnet werden, d. h. die Photographie nur als Vorzeichnung dienen, so wählt man zweckmäßig Eisenblaupapier zum Copieren. Alle die genannten Papiere etc. können von R. Talbot in Berlin bezogen werden, zum Theil auch von E. Liesegang in Düsseldorf und anderen Firmen. Zum Anklemmen des Negativs an das empfindliche Papier dienen Klammern, welche beide, das Papier selbstverständlich mit der präparirten Seite auf die Bildfläche des Negativs gelegt, gegen einen weichen Papierbausch andrücken, der selbst wieder in einer Glasplatte von gleichem Format eine Widerlage findet. Bei sehr kleinen Negativen kann man die Klammern durch ein Stück einer dicken Spiegelglasplatte ersetzen, welche durch ihr Gewicht Negativ und Papierbausch zusammenpreßt. Wer die Ausgabe nicht zu scheuen hat, kann sich auch eigentlicher Copierrahmen bedienen, die gleichfalls von den genannten Firmen zu beziehen sind.

Die Photographien, welche man mit dem in Fig. 90 (S. 139) dargestellten Apparat erhält, sind klein und lassen in so fern zu wünschen, als man auf einer größeren Photographie, selbst wenn der Grad der Vollkommenheit etwas geringer sein sollte, einen besseren Einblick in die Einzelheiten bekommen kann. Um solche größere Photographien zu erhalten, ist aber auch ein größerer Apparat erforderlich, namentlich eine weit längere Camera. Man kann hierzu das unten beschriebene Projektionsmikroskop benutzen, indem man eine gewöhnliche Camera soweit möglich zusammenschiebt und nach Entfernung des Objektivs das Bild in dieselbe hinein projicirt, wie bereits auf voriger Seite beschrieben.

Als Lichtquelle dürfte sich außer Magnesiumlicht besonders Kalklicht (Zirkonlicht) eignen, welches durch eine eingeschaltete Kobaltglasplatte oder einen Trog mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak blau gefärbt ist. Sehr zu empfehlen ist die Anwendung des früher beschriebenen

Seibert'schen Schlierenapparates oder einer ähnlichen Vorrichtung, welche bewirkt, dass die Objekte intensiv erleuchtet auf dunklerem Grunde hervortreten. Man stellt denselben am besten so ein, dass eine Ecke des Gesichtfeldes völlig schwarz erscheint und nun sanfte Uebergänge von dunkel zu hell bis zur gegenüberliegenden Ecke stattfinden. In einigen Fällen empfiehlt es sich auch, die Objekte mit Farbstoffen, welche chemische Strahlen nicht durchlassen, unter welchen namentlich salzsaures Chrysoidin zu nennen ist, zu färben oder, wenn dies nicht möglich ist, die Umgebung der Objekte, so dass diese weiß auf dunklem Grunde erscheinen. Auch Anwendung polarisirten Lichtes kann von Vortheil sein.

Der Hauptnutzen der Photographie besteht in der durchaus naturgetreuen Darstellung der Objekte, die von außerordentlicher Bedeutung werden kann bei Streitfragen, da mancher im Mikroskopiren noch nicht hinreichend Erfahrene zuweilen Dinge zu sehen glaubt, die thatsächlich nicht existiren, oder umgekehrt Präparate nicht herstellen kann, die dem Geübten ohne Schwierigkeit gelingen; ganz abgesehen von solchen Präparaten, die überhaupt sehr schwer zu erlangen sind und eine völlig naturgetreue Abbildung daher außerordentlich wünschenswerth machen. Mit Hülfe eines Skioptikons oder eines elektrischen Projektionsapparates auf einen Schirm projicirt, können die Photographien ferner ausgezeichnete Dienste bei Vorträgen und beim Unterrichte leisten. In manchen Fällen sind auch Mikrophotographien sehr geeignet zur Illustration wissenschaftlicher Arbeiten, doch nicht immer, denn bei der Darstellung ist es keineswegs immer Hauptzweck eine möglichst getreue, sondern eine möglichst deutliche und lehrreiche Zeichnung zu geben, diejenigen Einzelheiten, auf welche besonderes Gewicht gelegt wird, besonders deutlich hervortreten zu lassen, und nebensächliches blasser zu halten oder völlig zu beseitigen. Durch Retouche der Photographien lässt sich in dieser Hinsicht zwar auch manches erreichen, doch ist in der Regel Holzschnitt oder lithographische Reproduktion vorzuziehen. Jedenfalls muss, falls retouchirte Photographien wiedergegeben werden, dies ausdrücklich bemerkt werden, da andernfalls leicht Verwechslungen mit naturgetreuen Photographien entstehen und zu leidigen und ärgerlichen Irrungen Anlass geben können.

Um die bei Erwärmung der Präparate eintretenden Erscheinungen einem größeren Zuhörerkreise vorführen zu können, ist ein mit Erwärmungsvorrichtung ausgestattetes Projektionsmikroskop nöthig. Ich gebe nachstehend die Beschreibung eines derartigen Instruments, wie ich es [illegible]bst bei meinen Vorlesungen verwende, wenn auch dasselbe sicherlich [illegible] vieler Verbesserungen fähig ist. Zum Gebrauche desselben muss [illegible]trischer Strom von ca. 18 Amp. Stärke und 50 Volt Spannung [illegible] den Kohlenspitzen zur Verfügung stehen.

Der wichtigste Theil dieses Mikroskops (Fig. 91), das Objektiv, ist ein Zeiss'sches Objektiv *A* und mittelst einer Parallelogrammführung, welche derjenigen, die Seibert und Kraft in Wetzlar bei ihren Mikroskopen anwenden, nachgebildet ist, mittelst einer Mikrometerschraube *P* innerhalb ziemlich weiter Grenzen verstellbar. Darunter befindet sich der mit zwei Schienen versehene Objekttisch *C*, welcher sich längs der Stativsäule vertikal verschieben und in bestimmter Stellung festklemmen lässt. Unter diesen kann der kleine bewegliche Brenner mit Gas- und Luftzufuhr ganz ähnlich wie bei dem früheren Mikroskop untergeschoben werden, und zu beiden Seiten des Objektivs liefern verstellbare Blaserohre, deren Luftzuleitung innerhalb der Stativsäule sich befindet, den abkühlenden Luftstrom. Ueber dem Objektiv befindet sich, um ein Gelenk drehbar, ein rechtwinkliges Glasprisma mit Stellschraube zum schiefstellen, und den untersten Theil des Apparates bildet ein von einem verstellbaren kräftigen Stativ getragener dreiseitig prismatischer Trog *N*, welcher mit concentrirter und filtrirter Alaunlösung gefüllt wird. Auf die Hypotenusenfläche des Behälters, also in die Alaunlösung, wird ein Spiegel *Q* aufgelegt, dessen Silberbelegung durch Blech und starken Firnissüberzug der Einwirkung der Flüssigkeit entzogen ist. Derselbe steht unter 45° gegen die Horizontalebene, reflektirt also das Licht, welches durch eine mit rundem Glasfenster verschlossene Seitenwand *M* eindringt, vertikal nach oben. Das Glasfenster ist doppelwandig und der Raum zwischen beiden Glasscheiben unten und oben mit einer Ansatzröhre versehen, durch welche man während des Gebrauchs einen continuirlichen Strom von Regenwasser hindurchfließen lässt. Derselbe hält einen Theil der Wärmestrahlen ab, und wirkt zugleich kühlend auf die Alaunlösung. Gewöhnliches Wasser ist aus dem Grunde unbrauchbar, weil sich alsbald an der

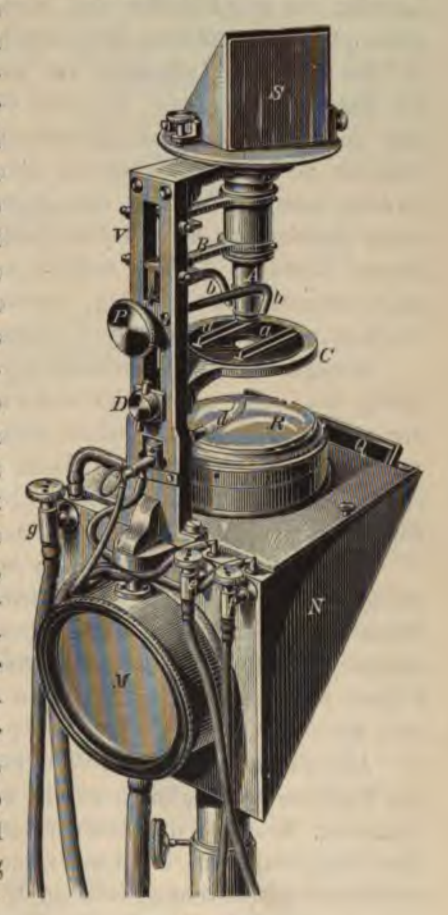


Fig. 91.

Stelle, an welcher das Licht eintritt, ein dichter Niederschlag von Kalk bildet. Vielleicht ließe sich derselbe durch Zusatz von etwas Salzsäure verhindern. Die Deckplatte des Behälters trägt eine verstellbare Sammellinse *R* von kurzer Brennweite, welche das Licht auf das Präparat concentrirt. An den Behälter sind auch drei Schraubhähnchen angeschraubt, eines *g* für die Regulirung des abkühlenden Luftstroms bestimmt, die andern *e*, *f* für Gas- und Luftzufuhr zur Heizflamme. Das Gesichtsfeld hat etwa 1,5 Meter Durchmesser, und die Objekte erscheinen darauf sehr scharf und genügend hell, um gleichzeitig von etwa 20 bis 30 Zuhörern beobachtet zu werden. Gesehen können sie noch aus sehr großer Entfernung werden, doch ist man dann nicht mehr im Stande, außer etwa unter Anwendung eines Opernglases die Details zu erkennen. Für elektrische Versuche können seitlich an den Behälter isolirte Quecksilbernäpfe angeschraubt werden, welche zu den später zu beschreibenden Vorrichtungen für Elektrolyse passen.

Bezüglich des Gebrauchs ist nur noch zu bemerken, dass man zweckmäßig das Ganze sammt der elektrischen Laterne in einen großen Kasten, der nur an der vom Publikum und dem Schirm abgewandten Seite geöffnet ist, und hinlänglichen Raum zum bequemen Manipuliren gewährt, einschließt, damit alles störende Nebenlicht von dem Schirm und auch von den umgebenden Gegenständen abgehalten wird.

Vortheilhaft würde es ferner sein den unteren Spiegel ganz zu beseitigen, und den elektrischen Flammenbogen möglichst dicht unter den Objekttisch zu bringen. Durch eine Schicht rasch bewegter Luft, »Luftschirm«, müsste dann der Objekttisch gegen die heißen Gase des Lichtbogens isolirt sein. Ebenso wäre das Objektiv durch einen Luftstrom kühl zu halten.

Alle die beschriebenen Vorrichtungen verfolgen nun nur den Zweck, die Temperatur möglichst rasch und innerhalb weitester Grenzen zu reguliren; Messung der Temperatur erscheint jedoch bei denselben fast ganz ausgeschlossen. Ich habe zwar versucht, mit Hülfe eines aus Neusilber und Eisendraht gebildeten Elementes, Bestimmungen in einzelnen Fällen vorzunehmen, z. B. wenn die Substanz in einem mit Paraffin gefüllten Uhrglas erhitzt wurde, indeß waren die Bestimmungen zu unsicher, um die darauf verwandte Mühe zu lohnen. Zweckmäßiger bestimmt man, wie schon früher erwähnt, die Temperaturen mittels eines besonderen Apparates, nachdem man sich zunächst mittels des einfachen über den Gang der Erscheinung im Allgemeinen unterrichtet hat.

Die Zahl der bis jetzt construirten Vorrichtungen, unter welchen namentlich der Objekttisch von Schulze, Fig. 92, mit zwei heizbaren Flügeln *bb* und Thermometer *d* besondere Verbreitung gefunden hat, ist bereits recht erheblich, doch vermögen sie hinsichtlich des Grades der

Genauigkeit der Messungen die bei physikalischen Untersuchungen gestellten Anforderungen noch nicht zu erfüllen, ich verzichte deshalb auf eine nähere Beschreibung derselben. Eine der vortheilhaftesten scheint die von Thoulet getroffene Anordnung zu sein. Eine kreisförmige, in

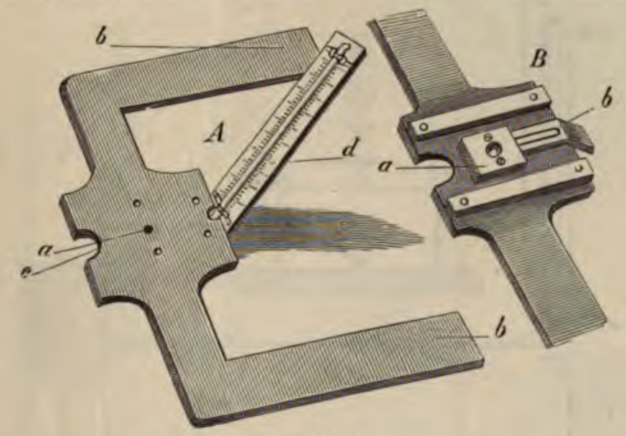


Fig. 92.

der Mitte durchbohrte Kupferplatte bildet den Untersatz eines von fünf Messingfüßchen getragenen Luftbades. Seitlich gehen von derselben zwei Verlängerungen aus, welche durch Gasflammen erhitzt werden. Das eigentliche Luftbad von flach cylindrischer Gestalt ist oben und unten durch Glasplatten verschlossen und besitzt drei Oeffnungen, eine für das Thermometer, die zweite für ein offenes Glasrohr, und die dritte der letzteren gegenüber für ein Metallrohr mit Hahn. Letzteres wird mit einem Aspirator verbunden. Das Präparat wird auf einem kleinen Gestellchen in das Luftbad eingesetzt, und dann mittels des Aspirators Luft durch das offene Glasrohr in constantem Strome durchgesaugt. Es gelingt so, Temperaturen bis zu 120° ziemlich constant zu halten.

Bei meinen eigenen Versuchen verwandte ich zuerst ein Luftbad wie es dem Groth'schen Universalapparat*) beigegeben wird, später ein Paraffinbad, bestehend aus einem großen Becherglas, in welches unten ein Stück glänzend polirtes Blech als Spiegel eingesetzt und oben ein aus Drähten gebogener kleiner Objekttisch angehakt wurde.

Die Luftbäder erwiesen sich sehr ungenau, und bei den Flüssigkeitsbädern störten die in der Flüssigkeit auftretenden Schlieren. Dampfbäder, z. B. das in Fig. 93 *A* (S. 150) dargestellte, welchem der Dampf durch einen oben offenen Rückflusskühler *B* verdichtet und dem Kessel *C* wieder zugeführt wird, gestatten nur geringe Erwärmungen und sind schon aus

*) Groth, physikalische Krystallographie, p. 626.

diesem Grunde in den meisten Fällen unzureichend. Eine verbesserte Form hat neuerdings R. Schulze (1885) angegeben. Weit mehr geeignet erwiesen sich Vorrichtungen, bei welchen durch eine regelmäßig wirkende

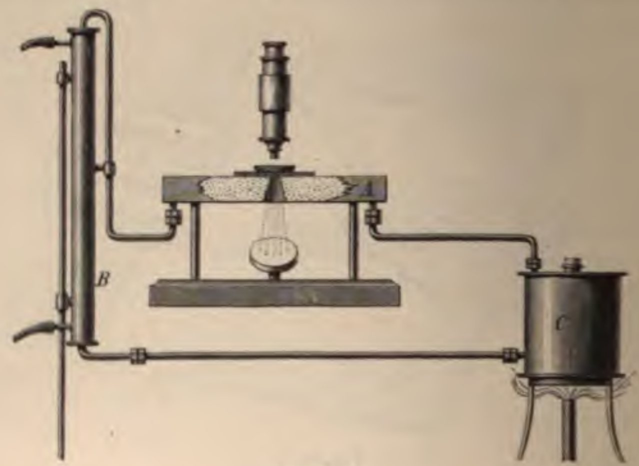


Fig. 93.

Pumpe beständig heisse Flüssigkeit durch ein das Präparat enthaltendes Gefäss hindurch gepumpt wurde. Ich benutzte anfänglich als Pumpe eine auch als Luftpumpe dienende gewöhnliche Saug- und Druckpumpe in Combination mit einem geräumigen Windkessel (Fig. 94), welche durch einen Bishop'schen Gasmotor in Thätigkeit gehalten wurde. Später ersetzte ich sie mit Vortheil durch eine kleine Centrifugalpumpe, mit heizbarem hochliegenden Behälter. Die Temperaturdifferenzen, welche sich an verschiedenen Punkten einer so genügend continuirlich durchströmten Röhre zeigen, sind unerwartet gering, so dass hiermit sich jedenfalls sehr genaue Resultate erzielen lassen werden.

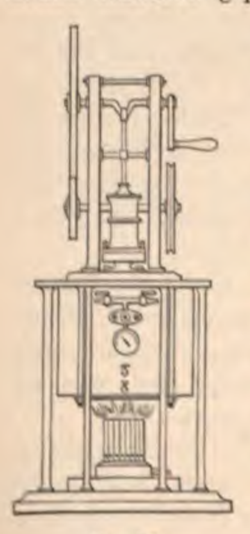


Fig. 94.

Die Anwendung einer Pumpe hat allerdings einen unvermeidlichen Uebelstand im Gefolge, der indess die Beobachtungen nicht unmöglich macht, nämlich den, dass es nöthig wird den ganzen Apparat unmittelbar an einer starken Mauer oder einem steinernen Pfeiler anzubringen, da andernfalls die durch den Betrieb der Pumpe hervorgebrachten Erschütterungen allzu hinderlich werden. Die Fig. 95 zeigt die Anordnung, wie ich

sie in neuester Zeit getroffen habe, in Ansicht von oben, und zwar, um nicht durch zu viele Einzelheiten zu verwirren, schematisch gehalten. *A* ist das Mikroskop, dessen Stativ direkt an der Wand befestigt ist, *B* der Behälter für die Flüssigkeit, *C* die Centrifugalpumpe.

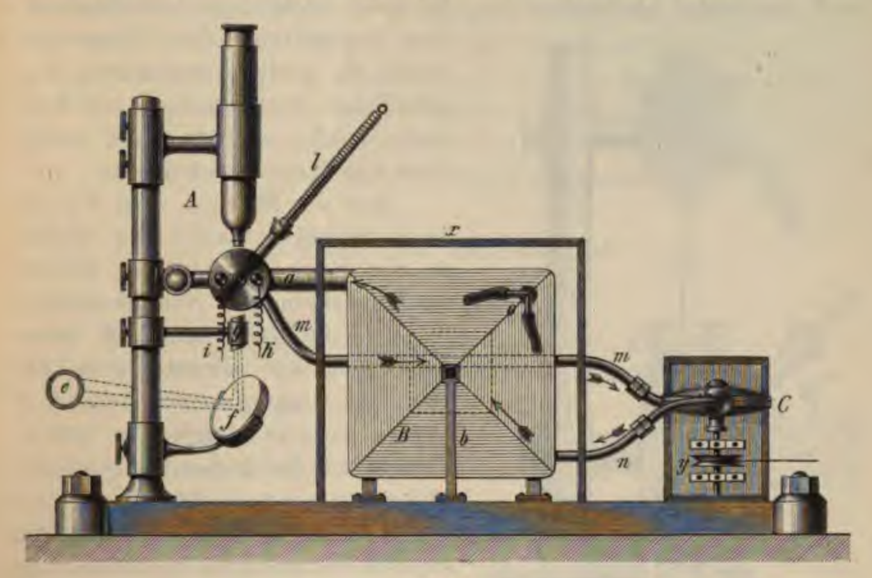
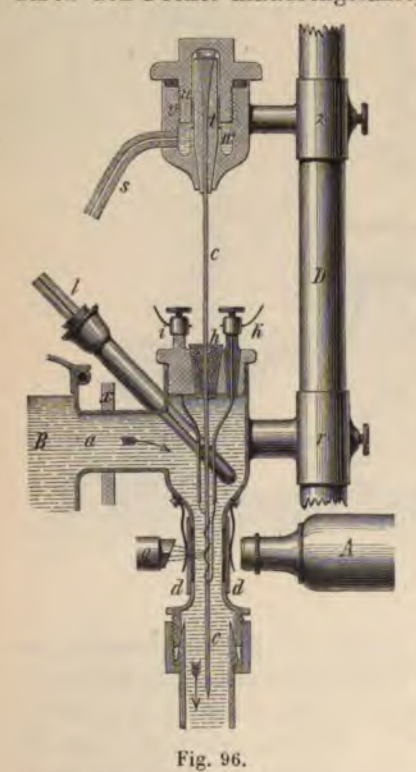


Fig. 95.

Aus dem Behälter *B*, in welchem durch eine Rührvorrichtung, geführt durch den Arm *b*, gleichmäßige Temperaturvertheilung hergestellt wird, tritt die Flüssigkeit durch ein kurzes weites Rohrstück *a* in das Beobachtungsrohr, welches in Figur 96*) (S. 152) für sich im Durchschnitt dargestellt ist. Gegenüber dem Objektiv des Mikroskops *A* ist das Beobachtungsrohr verengt und flach geformt, außerdem an gegenüberliegenden Stellen durchbrochen und durch dünne, mit Federn aufgedrückte Spiegelglasplatten *d*, *d* verschlossen, so dass das von der Lampe *e* und dem Spiegel *f* (Fig. 95) herkommende Licht, nachdem es den Nicol *g* durchdrungen hat, durch das Beobachtungsrohr hindurch in den Tubus *A* gelangen kann. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in der unten geschlossenen, oben trichterartig erweiterten dünnwandigen Capillarröhre *cc*, welche durch einen Pfropfen *h* im Deckel des Beobachtungsrohres verschiebbar hindurchgeführt ist. An letzterem befinden sich zwei Klemmschrauben mit den elektrischen Leitungsdrähten *i* und *k*, welche

*) Bei dieser Figur sind die in verschiedenen Ebenen liegenden Theile alle in dieselbe Ebene gedreht, um die Zeichnung möglichst zu vereinfachen.

ermöglichen durch einen feinen, die Capillare an der Stelle, wo beobachtet wird, spiralförmig umgebenden Platindraht einen elektrischen Strom hindurchzuleiten und so lokal für einen Moment die Temperatur erheblich zu steigern. Der eine Draht (k) ist dabei selbstverständlich isolirt durch den Deckel hindurchgeführt, der andere steht damit in Verbindung.


Fig. 96.

Zur Beobachtung der Temperatur dient ein seitlich eingesetztes empfindliches Thermometer l mit kleinem Gefäß, welches dicht neben dem Capillarrohr vorbeigeht.

Aus der Röhre a (Fig. 95) gelangt das heisse Wasser oder Paraffin in das Saugrohr mm der kleinen Centrifugalpumpe C (von Mechaniker Welter in Mülhausen i. E. bezogen) und von dieser durch das Steigrohr n unten in den Behälter B zurück, wo es durch den Rührer alsbald mit der großen übrigen Flüssigkeitsmenge gemischt wird.

Um den Beobachter gegen die heissen Flammengase zu schützen, ist der Behälter B mit einem Schirm von Asbestpappe x umgeben. Das Saugrohr der Pumpe ist am tiefsten Punkte mit einem Hahn versehen, um eventuell die Flüssigkeit auslaufen lassen zu können.

In dem Behälter befindet sich ein Reichert'scher Temperaturregulator o, welcher eine der heizenden Gasflammen auf richtige Höhe selbstthätig abgleicht.

Die Rolle y, welche die Centrifugalpumpe treibt, erhält ihre Bewegung von einem kleinen Gasmotor, der im Erdgeschoss unabhängig von der Wand, an welcher man beobachtet, aufgestellt ist. Sie treibt auch eine zweite Scheibe, welche mittelst eines excentrischen Zapfens und Schnur den Rührer in Bewegung hält.

Das Capillarrohr cc kann (bei später zu beschreibenden Versuchen) mit einem vertikal darüber angebrachten Rückflusskühler verbunden werden, oder auch wie Fig. 96 zeigt durch Vermittlung einer Kupfercapillare s mit einer Cailletet'schen Pumpe, um die Substanz einem starken Drucke aussetzen zu können. Die Capillare s mündet dabei in ein kleines Metallgefäß v, welches oben durch den Deckel u luftdicht

verschraubt und unten durch den Stöpsel *t*, in welchen die Capillare *cc* mit Schellack eingekittet ist, verschlossen ist. *t* ist so hoch, dass man dasselbe nach dem Abschrauben des Deckels *u* fassen kann. Die Erweiterung *w* ist dazu angebracht, um etwa aus der Cailletet'schen Pumpe herüberdringendes Glycerin aufzunehmen. Durch eine Klemme *z*, welche sich am Stabe *D* höher und tiefer stellen läßt, wird das Verbindungsstück befestigt. Der Stab *D* kann dabei noch mit einer zweiten Klemme *r* versehen sein, welche das Beobachtungsrohr festhält, während er selbst durch eine Klemme des Mikroskopstativs gehalten wird, oder für sich an der das Ganze tragenden Wandplatte befestigt ist*).

b) Beispiele von Enantiotropie.

1) Salpetersaures Ammoniak.

Die ersten Beobachtungen über eine von der gewöhnlichen verschiedene Modifikation dieser Substanz machte Frankenheim (1854). Er schreibt hierüber folgendes:

»Das salpetersaure Ammoniak zeigt unter dem Mikroskop in gewöhnlicher Temperatur nichts Eigenthümliches. Es entsteht auf einer Glasplatte wie die meisten Salze in Dendriten, die von einem oder wenigen Punkten ausgehend, sich über das Feld verbreiten und sich von denen anderer Körper nur durch die Winkel zwischen den Armen und die Ausbildung der Enden mit Mühe unterscheiden lassen. Um die mikroskopischen Krystalle einzeln zu erlangen, muss man einen Weg einschlagen, welcher bei größeren Mengen gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringen würde. Man muss nämlich den zum Theil noch flüssigen Tropfen stark durchrühren und dadurch die schon entstandenen Krystalle zerbrechen. Viele der über die Glastafel zerstreuten Fragmente ergänzen sich zu wohl ausgebildeten Krystallen von mannigfacher Lage gegen die Axe des Mikroskops, und wenn dadurch auch nicht immer die vollständige Bestimmung der Krystallform möglich wird, so wird doch wenigstens die Unterscheidung derselben von anderen Formen erleichtert.

»Auf diese Weise entstehen im salpetersauren Ammoniak, je nach der Fläche, mit welcher der Krystall der Glasplatte aufliegt: Rektangel, Rhomben mit gerade abgestumpften Ecken und andere Tafeln, deren Haupt- und Randflächen auf ein Prisma des isoklinischen (ein- und einaxigen) Systems führen.

»Bei Anwendung einer höheren Temperatur schmilzt und sublimirt

*) Zwei der beschriebenen Mikroskope, Fig. 90 und 91, ersteres abgeändert wie Fig. 11, S. 19, sind zu beziehen von R. Fuess, Berlin, Alte Jakobstrasse 108.

das Salz. Der Schmelzpunkt ist etwa 145°. Aber die einmal geschmolzene Masse bleibt lange unterhalb dieser Temperatur flüssig*) und das Sublimat ist oftmals auch dann flüssig, wenn die obere Platte diese Temperatur niemals erreicht hat. Das Salz erhält sich also nicht nur, sondern bildet sich auch im tropfbar flüssigen Zustande weit unterhalb seines Frierpunktes, was auch bei Phosphor, Schwefel und anderen Körpern häufig beobachtet wird.

»Diese Tropfen erstarren früher oder später zu Dendriten, oder wenn das Salz schon in Zersetzung begriffen war, zu einer sogar unter dem Mikroskop völlig amorph**) erscheinenden Gallerte, die sich jedoch zwischen den Nicol'schen Prismen ebenfalls als ein Aggregat von Krystallen verhält, die zwar unregelmäßig begrenzt sind, deren optische Elasticitätsaxen aber ebenso deutlich erscheinen, wie in einem regelmäßig gebildeten Krystalle.

»Aber wie die Krystalle des gewöhlichen Salpeters (siehe pag. 161) erleiden auch die des salpetersauren Ammoniaks durch eine Erwärmung, die hier 100° nicht erreicht, eine gänzliche Umwandlung, die man zwar nicht in gewöhnlichem Lichte, aber sehr deutlich zwischen den Nicols wahrnimmt, wo jedes mikroskopische Prisma oder jeder Dendritenarm nicht mehr wie vor der Erwärmung ein Individuum ist, sondern in mehrere durch zuweilen sichtbare Quersprünge von einander getrennte Stücke getheilt ist.

»Wenn man andererseits die in hoher Temperatur gebildeten Krystalle unter das Mikroskop bringt, wo sie allmählich erkalten, so kann man die entgegensetzte Verwandlung deutlich beobachten und zwar am besten, wenn man den Krystall im Mikroskop so stellt, dass er zwischen den Nicols dunkel bleibt. Alsdann wird sich bei einer gewissen, nicht bloß von der Temperatur abhängigen Zeit der bisher dunkle Krystall plötzlich erhellen und in mehrere krystallinische Stücke von abweichender Polarisation zerfallen. Also geht das salpetersaure Ammoniak, wenn es in niederer Temperatur gebildet war, durch Erwärmung, und wenn es in höherer gebildet war, durch Abkühlung in eine andere Krystallform über.

»Das salpetersaure Ammoniak krystallisirt in niedriger Temperatur in der Form des gewöhnlichen Salpeters. Die Form des in höheren Temperaturen krystallisirten Salzes habe ich noch nicht bestimmen können, da es nur in Dendriten oder dichten Krystallhaufen zu erhalten war.

---

*) Ist unrichtig. Wahrscheinlich hielt Frankenheim regulär erstarrte Tropfen für flüssig. Bei Sublimation entsteht durch Zersetzung Wasser.

**) Es scheint hieraus zu folgen, dass Frankenheim's Mikroskop sehr undeutliche Bilder lieferte.

Das in größerer Menge im Wasserbade krystallisirte Salz bestand nach dem Erkalten aus kleinen Fasern und flachen Prismen, deren Querschnitt im Reflexionsgoniometer gemessen werden konnte. Es waren rhombische Prismen mit der vorherrschenden Abstumpfung der scharfen Seitenkanten; die Flächen des Prismas neigten sich zur Abstumpfung fast genau unter 126°, also ganz wie beim Salpeter. Die Endflächen konnten zwar nicht gemessen werden, aber die Kante, welche sie mit der Hauptfläche machten, stand perpendikular auf den Kanten des Prismas. Das Salz war also schon in die Form des gewöhnlichen Salpeters übergegangen.

»Die bei der Bildung des salpetersauren Kalis auch in der Kälte so häufig auftretenden Rhomboeder habe ich niemals am salpetersauren Ammoniak beobachten können. Bei der Uebereinstimmung aller übrigen Erscheinungen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass auch in dem salpetersauren Ammoniak die in höherer Temperatur normale Form die rhomboedrische sei.«

Ohne von diesen Resultaten Frankenheim's Kenntnis zu haben, wurde ich selbst, wie bereits oben bemerkt, ebenfalls durch mikroskopische Beobachtungen zur Auffindung neuer Modifikationen dieses Salzes geführt.

Nachfolgend gebe ich die Resultate dieser Beobachtungen, wie sie in meiner Inaugural-Dissertation *) beschrieben sind, wörtlich wieder.

»Der Schmelzpunkt des salpetersauren Ammoniaks liegt bei ungefähr 168° **). Genau lässt sich derselbe schwer bestimmen, da es kaum möglich ist, die Substanz vollkommen trocken zu erhalten, und wenig beigemischtes Wasser die Schmelztemperatur schon beträchtlich erniedrigt. Es löst sich nämlich das Salz bei Erhöhung der Temperatur mit so stark zunehmender Leichtigkeit in Wasser, dass in der Nähe des Schmelzpunktes unbeschränkte Mischbarkeit eintritt. Beim Erstarren der geschmolzenen Masse oder der Mischung mit wenig Wasser (oder besser verdünntem Glycerin) erscheinen zunächst reguläre Krystalle in Form von Krystallskeletten (Taf. I, *a*). Die Wachsthumsaxen derselben sind eine Combination der oktaedrischen mit den trigonalen Axen, und zwar findet nach ersteren ein intensiveres Wachsthum statt. Wie nun später gezeigt werden soll, entsprechen die Stellen stärksten Wachsthums den

*) Strassburg 1876, Zeitschr. f. Krystallographie 1877.

**) Die folgenden Zahlen stellen nur approximative Werthe dar. Zur Bestimmung derselben wurde der gewöhnliche Objekttisch des Mikroskops ersetzt durch einen andern, welcher sich sammt dem (Metall-) Spiegel in einem Oel- oder Paraffinbad befand, so dass die Temperatur des Präparats auf 1° genau abgelesen werden konnte. Die Versuche sind natürlich sehr zeitraubend und konnte ich deshalb genauere Bestimmungen bis jetzt nicht ausführen.

Stellen stärkster Zuschärfung des regelmäßigen Krystalls, so dass man hieraus schließen muss, dass die normale Form der regulären Krystalle des salpetersauren Ammoniaks in der Richtung der oktaedrischen Axen am stärksten, in der der trigonalen weniger scharf zugespitzt ist. Sie könnte also eine der Formen: Achtundvierzigflächner, Pyramidenoktaeder, Rhombendodekaeder oder Ikositetraeder sein. Der Analogie mit Salmiak nach, welcher unter gewissen Bedingungen ganz ähnliche Wachsthumsformen aufweist und dabei deutlich ikositetraedrische Begrenzungsflächen zeigt, scheint diese letztere Form die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Im polarisirten Lichte verhalten sich die Krystalle durchaus isotrop. Bei fortschreitender Abkühlung tritt aber plötzlich, etwa bei 127°, eine Veränderung derselben ein (Taf. I, *b*), sie werden trübe und doppeltbrechend, und sofern sie sich in einer Lösung befinden, ändern sie ihre Form unter gleichzeitiger Vergrößerung, da der neuen Form geringere Löslichkeit zukommt, als der regulären*). Es läßt sich aus den Wachsthumsformen und ihrem optischen Verhalten schließen, dass die nun entstandenen Krystalle Frankenheim's Rhomboeder sind. Kühlt sich die Lösung noch weiter ab, so entstehen bei ca. 87° die nadelförmigen rhombischen Krystalle, deren gesetzmäßige Stellung gegen die rhomboëdrischen bei spontaner Umwandlung der letzteren ein ausgezeichnetes Beispiel für die Erscheinung bietet, dass bei Umwandlung einer Modifikation in die andere die neue im Allgemeinen in regelmäßiger Stellung gegen die erste auftritt**).

Die Krystalle stellen sich nämlich derart, dass die Vertikalaxe der rhombischen (d. h. die der größten Ausdehnung entsprechende) zusammenfällt mit einer Nebenaxe der rhomboedrischen (oder senkrecht darauf stehenden) Makro- oder Brachydiagonale (was genau nicht zu entscheiden ist), dagegen zusammenfällt mit der Hauptaxe des Rhomboeders***). (Taf. I *e*.) Die Begrenzung der rhombischen Krystalle (Taf. I *ff*) ist eine Combination eines Prisma mit Doma, zuweilen auch mit einer Pyramide. Das Prisma ist nahezu rechtwinklig, ebenso das Doma, und die Kanten der Pyramiden gegen die Prismenflächen stehen, soweit sich dies beurtheilen lässt, genau rechtwinklig zu den Prismenkanten.

Makroskopisch kann man diese Modifikation in Form zolllanger Nadeln

---

*) Wie Taf. I *b* zeigt, sind nun auch die Richtungen stärksten Wachsthums geändert.

**) Vergl. oben pag. 73 u. 74 Protocatechusäure und Chinondihydroparadicarbonsäureester.

***) In Folge der beträchtlichen Volumänderung kommen die Krystallskelette bei der Umwandlung ins Wanken und häufig werden einzelne Stücke, wie Taf. I *d* zeigt, abgeschleudert.

aus heißer Lösung in verdünntem Weingeist erhalten (der Alkohol ist nöthig, um die Löslichkeit zu verringern, damit nicht die Krystalle filzartig durcheinander wachsen), indess konnte ich bis jetzt noch keine deutlich messbaren Krystalle erzielen. Sie wandeln sich außerdem gewöhnlich schon in der Lösung, sicher aber beim Herausnehmen, um in die vierte, ebenfalls rhombische Modifikation, die man bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich guten Krystallen aus wässerigen Lösungen erhält*).

Bei den mikroskopischen Nadeln (*ff* Taf. I) sieht man die Umwandlung nach einiger Zeit in der Weise sich vollziehen, dass an einzelnen Stellen die Masse plötzlich trübe und sehr blass wird (*ggg*) und diese Trübung mit scharfer Grenze je nach der gegenseitigen Stellung der beiden Modifikationen rasch oder langsam fortschreitet. Am größten ist die Umwandlungsgeschwindigkeit, wenn die Längsrichtungen der Krystalle der beiden Modifikationen zusammenfallen, am kleinsten, wenn sie senkrecht zu einander sind. Spontan tritt der letztere Fall allerdings nicht ein, er kann aber dadurch veranlasst werden, dass die Nadeln von einem quer zu ihnen liegenden wachsenden Krystall der vierten Modifikation getroffen werden, wie dies die Figuren h_1, h_2, h_3 zeigen. Die Nadel der vierten Modifikation hat hier zunächst zwei Nadeln *ii* der dritten Modifikation durchschnitten, ohne damit in Berührung zu kommen, eine Erscheinung, die später unter »Aufzehren eines Krystalls durch einen anderen« näher besprochen werden soll, die Nadel h_1 wurde aber von ihr erreicht und von der Berührungsstelle aus breitete sich die bekannte Trübung nach rechts und links in der Nadel h_1 aus. Gleichzeitig bildete sich ein Auswuchs, welcher die Nadel h_2 erreichte, worauf hier die Erscheinung sich wiederholte und ebenso ein drittes Mal bei der Nadel h_3.

Die Nadeln *k*, *k*, *k*, *k* der vierten Modifikation sehen denen der dritten der Form nach sehr ähnlich, sind aber leicht davon dadurch zu unterscheiden, dass sie einen erheblich geringeren Brechungsexponenten besitzen, weshalb sie in der Flüssigkeit sehr blass erscheinen, während dagegen die Nadeln der dritten Modifikation mit sehr scharfen Umrissen und tief schwarzen Rändern auftreten. Dass dieselben bei der Umwandlung in die vierte Modifikation nicht nur blass, sondern auch trüb werden, erklärt sich durch die Volumänderung, welche bedingt, dass in der Masse zahlreiche feine Poren auftreten, welche den Krystallen im durchfallenden Licht gleichzeitig eine bräunliche Farbe (Milchglasfarbe) ertheilen.

---

*) Gewöhnlich schreitet von der Berührungsstelle aus die Umwandlung langsam durch die ganze Nadel hindurch fort, so dass man den Vorgang leicht makro-[illegible]h beobachten kann.

Die Krystalle der vierten Modifikation wurden von v. Lang (1857) und Marignac (1858) gemessen. Die Resultate weichen indess ziemlich von einander ab; so findet Marignac die Winkel von Prisma und Pyramide resp. 95° 40′ und 65° 0′, v. Lang dagegen erhielt die Werthe 97° 5′ und 67° 0′. Ich selbst bestimmte bei einem ziemlich guten Krystall als Prismenwinkel 95° 35′ mit Maximalabweichungen der Beobachtungen von — 16′ und + 10′; die Pyramidenflächen waren unvollkommen und ergaben Werthe zwischen 66° und 68°.

Erwärmt man diese vierte Modifikation immer mehr und mehr, so wandelt sie sich wieder in umgekehrter Reihenfolge in alle andern beschriebenen Modifikationen um. Bei etwa 36° entsteht die andere rhombische, bei ca. 87° die rhomboedrische, bei 120° die reguläre, bei 168° die flüssige, bei 200° endlich die gasförmige. Die Ueberkühlungen und Ueberhitzungen können um so weiter getrieben werden, einem je niedrigeren Temperaturintervall die betr. Modifikation entspricht und je rascher die Temperaturänderung vor sich geht*).«

Die Skelette der zweiten Modifikation *c* lassen sich leicht unter 36°, also unter die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die dritte Modifikation im stabilen Zustande existiren kann, überkühlen. Erfolgt dann die Umwandlung, so tritt direkt die vierte Modifikation auf, die dritte wird also ganz übersprungen und ebenso kann beim Erwärmen die vierte unmittelbar in die zweite Modifikation übergehen.

Die direkt in die vierte Modifikation übergegangenen Skelette der rhomboedrischen Modifikation (Taf. I *m, m, m*) sind leicht an ihrer blassen Schattirung zu erkennen. Sie zeigen auch sehr häufig, wie dies aus der Figur an den da und dort schief durchlaufenden schwarzen Strichen zu erkennen, plötzlichen Wechsel der gegenseitigen Orientirung der beiden Modifikationen, welche auch in der verschiedenen Richtung der Fortwachsungen an den betreffenden Stellen zum Ausdruck kommt.

Die Beobachtung wird sehr erschwert durch den eigenthümlichen Gang der Löslichkeit, welche bei Temperaturen, welche der dritten Modi-

*) An Stelle der früher dieser Beschreibung beigefügten Einzelfiguren ist hier die Tafel I beigegeben worden, welche eine schematische Uebersicht über die vier festen Modifikationen gibt. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die höchste Temperatur (über 168°) in der Ecke unten rechts, die niedrigste unter 36°) in der Ecke oben links vorhanden sei, ferner dass die flüssige Masse unten rechts fast reines geschmolzenes Ammoniumnitrat sei, oben links dagegen gesättigte Lösung desselben in Wasser. Ein Präparat dieser Art würde sich mit einiger Mühe wohl herstellen lassen, namentlich wenn man die Erwärmung nicht durch die kleine Flamme, sondern durch einen im Präparat liegenden feinen galvanisch erhitzten Platindraht hervorbrächte, und man könnte dann auf photographischem Wege ein ganz naturgetreues Bild davon erhalten. Für die hier verfolgten Ziele erschien indess eine solche ganz naturgetreue Abbildung unnöthig.

fikation entsprechen, anormal wird, d. h. mit sinkender Temperatur steigt und erst bei tieferen wieder fällt. Eine nähere Untersuchung über diese Verhältnisse konnte ich noch nicht ausführen.

»Um die Wärmeentbindung der verschiedenen Modifikationen zu verfolgen, brachte ich einige Gramme des Salzes in ein Reagenzglas, welches im Paraffinbad bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt wurde. Während der Abkühlung wurde in gleichen Zeitintervallen die Temperatur des letzteren bestimmt und die sich ergebenden Werthe graphisch dargestellt (Fig. 97). Man erkennt aus dem Verlauf der erhaltenen Abkühlungscurve, dass jeweils bei der Umwandlung einer Modifikation Wärme frei wird, aber um so unsicherer, je niedriger die Temperatur war.«

Zu einer genauen Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und Wärmetönungen fehlte mir bis jetzt die Gelegenheit.

In neuester Zeit haben M. Bellati und R. Romanese (1886) diese Lücke ausgefüllt und mit meisterhaftem Geschick die vielen Schwierigkeiten, mit welchen solche Bestimmungen, gerade bei einer so leicht zersetzbaren Substanz wie Ammoniumnitrat verbunden sind, überwunden. Sie bestimmten die Umwandlungstemperaturen zu 31—35°, 82,5—86° und 124—125°, also nicht sehr verschieden von den oben angegebenen. Die mittlere spezifische Wärme zwischen

0 und 31° war 0,407,
31 - 82,5° - 0,355,
82,5 - 124° - 0,426.

Die Umwandlungswärmen fanden sich

bei 31° = 5,02,
- 82,5° = 5,33,
- 124° = 11,86.

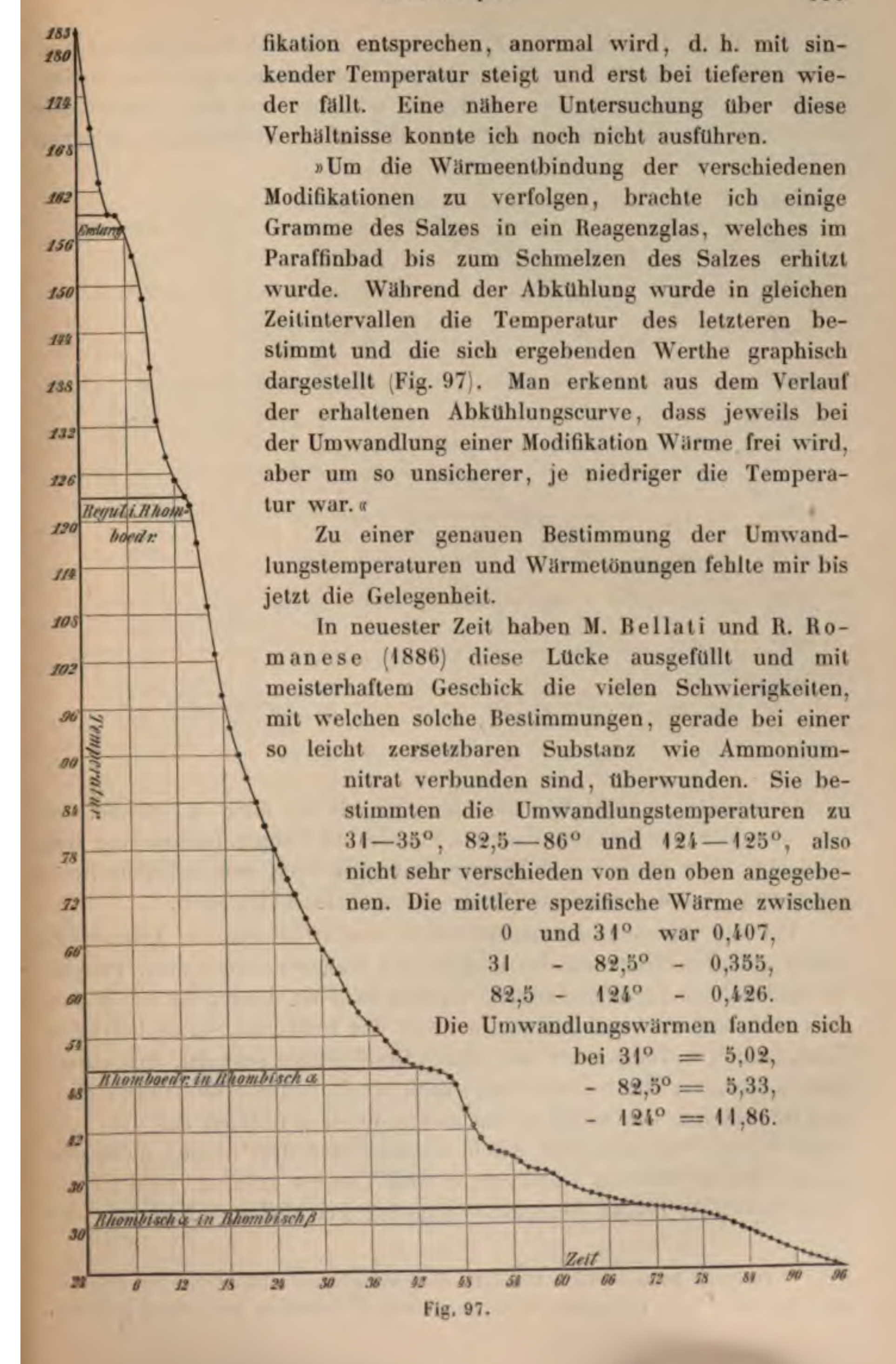


Fig. 97.

Die Figur 98 zeigt diese Ergebnisse in graphischer Darstellung und außerdem die Resultate in Bezug auf die Volumänderungen, welche insofern von großem Interesse sind, als, wie man aus dem Verlauf der Curve ersieht, die zwischen 35° und 85° stabile Modifikation geringere

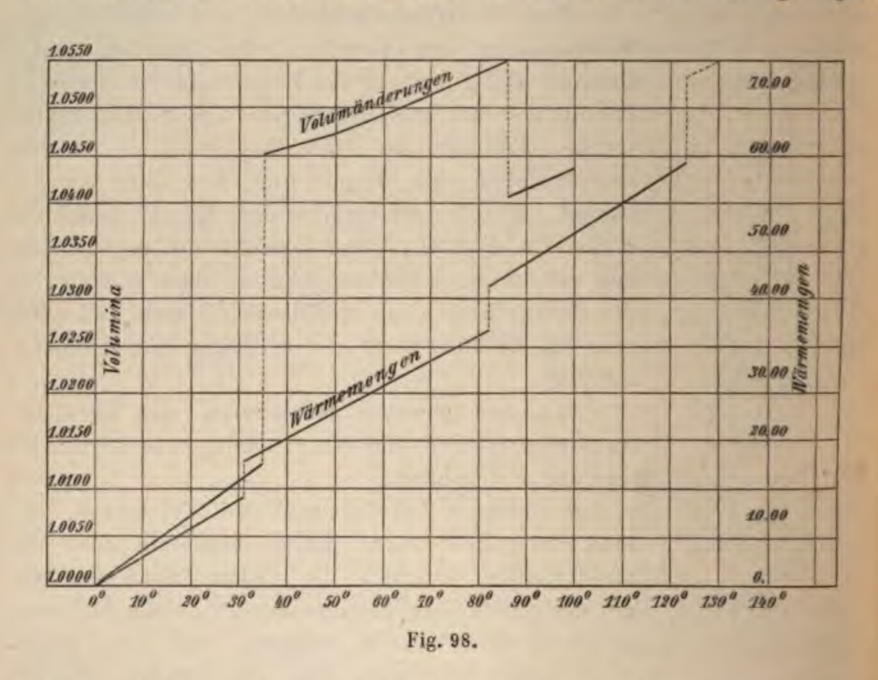


Fig. 98.

Dichte besitzt*), sowohl wie die unter 35° als die über 85° stabile. Es läge also hier der Fall vor, dass ein Körper bei Temperaturabnahme sich ausdehnt, ganz ähnlich wie Wasser beim Gefrieren und Jodsilber beim Uebergang von der regulären in die hexagonale Modifikation.

Um die Umwandlungserscheinungen des salpetersauren Ammoniaks einem größeren Zuhörerkreise mittelst des früher beschriebenen Projektionsmikroskops zu demonstriren, verfährt man am besten in der Weise, dass man zunächst eine kleine Quantität des trockenen Salzes bei möglichst niedriger Temperatur auf einem Objektträger schmilzt, mit einem flachen Uhrglas, die concave Seite nach oben, bedeckt und durch Hin- und Herschieben des letzteren alle entstandenen Luftblasen aus der flüssigen Masse verdrängt. Die geschmolzene Masse darf hierbei nicht den ganzen Raum zwischen Objektträger und Uhrglas erfüllen, sondern ein etwa 2—3 mm breiter Ring muss zunächst frei bleiben. Nachdem das

*) Dadurch ist wohl auch bedingt, dass freistehende rhomboedrische (tetragonale) Krystalle beim Uebergang in die rhombische Modifikation ins Wanken gerathen.

so vorgerichtete Präparat nahezu völlig erkaltet ist, lässt man in den freigebliebenen ringförmigen Raum etwas Wasser einfließen, erwärmt bis nahezu zum Siedepunkte des Wassers und bringt nun das Präparat auf den Objekttisch des Mikroskops. Die das Centrum einnehmende erstarrte Masse ist nun von gesättigter Lösung umgeben. Man erwärmt abermals mittelst des kleinen Flämmchens eine Stelle der Contaktzone und lässt nun unter Beihülfe des Luftstromes abkühlen.

Ebenfalls zweckmäßig ist das folgende Verfahren. Man stellt zunächst eine nur wenig concentrirte Lösung her, welche beim Erkalten nur vereinzelte Nadeln der gewöhnlichen Modifikation ausscheidet, bringt nun neben den Rand des Uhrglases auf den Objektträger einige Körnchen trockenes Salz, erhitzt die betreffende Stelle bis diese schmelzen und bewirkt sodann durch Verschieben des Uhrglases, dass dieser Schmelzfluss mit der wässerigen Lösung in Contakt kommt. Beim Abkühlen sieht man an der Contaktstelle zunächst die einaxige Modifikation auftreten, welche sich alsbald in eine der beiden rhombischen umwandelt.

2) Salpeter.

Bereits Frankenheim (1837) erkannte die Existenz zweier verschiedener Modifikationen und beobachtete deren Umwandlung in einander. Durch Verdunstung eines Tropfens Salpeterlösung auf dem Objektträger eines Mikroskops erhielt er nämlich außer den gewöhnlichen rhombischen prismatischen Krystallen noch schöne Rhomboeder, deren Form an die der Krystalle des Natronsalpeters oder der Kalkspathspaltungsstücke erinnerte. Nach völligem Verdunsten des Tropfens zeigten sich diese Rhomboeder durchaus beständig, es war auch keine Spur von Verwitterung zu bemerken, sie waren also wirklich wasserfreie Krystalle, ja sie konnten selbst mit festen Körpern leicht berührt werden, ohne dass eine Veränderung eintrat. Wurden sie aber mit einem harten Körper kräftig geritzt oder gedrückt oder wurden sie mit einem rhombischen Krystall in Berührung gebracht, so wandelten sie sich sehr rasch in die rhombische Modifikation um, ohne aber dabei ihre äußere Form zu ändern.

»Sie überziehen sich von dem berührten Punkte an wie mit einem zarten Schleier, der sich über alle mit einander in Verbindung stehende Krystalle fortzieht; aber sie bleiben durchsichtig, ihre Ränder scharf und lassen sich nur dadurch von den nicht umgewandelten Krystallen unterscheiden, dass sie bei wiederholter Berührung jenen Schleier nicht zeigen, und einem spitzen Stifte, den man über sie hinführt, gar kein Hindernis in den Weg stellen. Unter Umständen, wo man bei prismatischen Krystallen und denen des salpetersauren Natrons die Durchgänge sehr leicht

darlegen kann, und wo selbst der unveränderte rhomboedrische Krystall zuweilen einigen Zusammenhang zeigt, verhalten sich die umgewandelten Krystalle wie ein Haufen sehr feinen nicht zusammenhängenden Staubes. Indessen pflanzt sich auch in den noch nicht umgewandelten, trockenen rhomboedrischen Salpeterkrystallen die Zerstörung so rasch fort, dass es nur selten gelingt, einen Durchgang wahrzunehmen, und dieser nie so deutlich ist, als bei dem sonst sehr ähnlich gebildeten salpetersauren Natron. Der Zusammenhang der Theile ist daher das beste Mittel, einzelne mikroskopische Krystalle der beiden rhomboedrischen salpetersauren Alkalien von einander zu unterscheiden. Der zarte Schleier, so fein er ist, bleibt zwar das einzige, aber doch vollkommen sichere Mittel, um zu erkennen, ob ein Krystall schon umgewandelt ist.«

Frankenheim (1854) beobachtete ferner, dass die rhombischen Krystalle sich nicht unverändert bis zum Schmelzen erhitzen lassen, sondern zuvor in die rhomboedrische Form übergehen, sowie dass der Schmelzfluss nach dem Erstarren eine molekulare Umwandlung erleidet, die, wenn nicht etwa noch eine dritte Modifikation existirt, dem Uebergang aus der rhomboedrischen in die rhombische Modifikation zugeschrieben werden muss. Dass eine solche dritte Modifikation nicht existirt, sondern der Salpeter aus dem Schmelzfluss direkt in rhomboedrischer Form erstarrt, habe ich später (1877) selbst nachgewiesen.

Eine kleine Menge Salpeter wurde auf einem kleinen Objektträger (etwa 1 qcm groß) geschmolzen, mit einem Deckgläschen bedeckt und nun auf den zu besonders starker Erhitzung vorgerichteten Objekttisch (kleiner Dreifuß mit Drahtnetz) des Mikroskops gebracht. Die untergestellte Flamme ließ sich leicht so reguliren, dass der Salpeter wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt wurde. Durch Aufblasen von Luft konnte also ganz nach Wunsch Erstarrung bewirkt und die Ausbildung der dabei auftretenden Krystalle beobachtet werden. Die Formen waren allerdings nicht vollkommene Rhomboeder, sondern glichen sechsblättrigen Blumen, doch erwiesen sie sich im polarisirten Licht als einaxig, somit hexagonal und wandelten sich bei weiterer Abkühlung direkt in die rhombische Form um. Wie bei anderen Präparaten konnte man leicht die Grenze beider Modifikationen durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur sich im einen oder andern Sinne verschieben lassen.

Durch eingehende Versuche haben neuerdings Bellati und Romanese (1885) die Umwandlungstemperatur zu 129° bis 130° bestimmt, die Umwandlungswärme = 11,89 Cal.

Um den Uebergang der rhomboedrischen Form in die rhombische zu demonstriren, versetzt man zweckmäßig die anzuwendende Salpeterlösung mit einer ziemlich beträchtlichen Menge Aetzkali. Die Rhom-

boeder scheiden sich dann, wie Fig. 99 zeigt, in Form dreistrahliger Sterne aus. Bald erscheinen dann auch die rhombischen Krystalle (Fig. 99 links unten) und wo diese einen Stern erreichen, beginnt alsbald die Umwandlung.

Bei den oben erwähnten Versuchen fand Frankenheim, dass, wenn man einen prismatischen Salpeterkrystall längs eines rhomboedrischen gleiten lässt, zuweilen plötzliches Zusammenwachsen der Krystalle eintritt und in diesem Momente der rhombische Krystall in den rhomboedrischen hineinwächst. Vielleicht würde man richtiger sagen, dass im Allgemeinen die Krystalle sich nur scheinbar berühren, dass aber ein Fortwachsen des rhombischen Krystalls nur möglich ist, wenn wirkliche Berührung, völliges Zusammenschweißen stattfindet, oder: Die Kräfte, welche die Umwandlung bedingen, können nur bei inniger Berührung zur Wirksamkeit gelangen und sind nicht im Stande, auch nur auf unmessbar kleine Entfernung zu wirken.



Fig. 99.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich ganz allgemein bei der Umwandlung trockener und nicht flüchtiger Körper. Durch die Umwandlung werden Volumänderungen und dadurch Discontinuitäten, Risse in der Masse erzeugt, welche die Umwandlung nicht überschreiten kann, weshalb sie dann gewöhnlich sehr unregelmäßig, ruckweise voranschreitet und zuweilen ganz zum Stillstand kommt. Nur an den Punkten, wo wirklich unmittelbare Berührung stattfindet, vermag sie fortzuschreiten, und ebenso wie diese Stellen wechseln, ist bald hier bald dort ein Weiterschreiten der Grenze zu beobachten. Wenige Fälle ausgenommen ist in Folge dessen die Grenzfläche der beiden Modifikationen eine ganz unregelmäßige, gezackte und gekrümmte Fläche, selbst wenn nicht eine unhomogene, aus vielen kleinen Kryställchen gewachsene Masse vorliegt, sondern ein durchaus homogener Krystall. Unter genügendem Druck, welcher die beiden Modifikationen in steter Berühung hält, würde sich vielleicht größere Regelmäßigkeit erzielen lassen.

3) Silbernitrat.

Frankenheim (1854) schreibt: »Das salpetersaure Silber sollte, wie andere Silbersalze, dem Natronsalze isomorph sein. Es ist aber isoklinisch und zwar in einer mit der des Arragonits nicht zu vereinigenden Form. Ich habe mich überzeugt, dass es in einer bis zur

Zersetzung steigenden Temperatur keine Veränderung seiner Form erleidet.«

Nach meinen eigenen Beobachtungen (O. L. 1877 und 1885) krystallisirt Silbernitrat aus dem Schmelzfluss rhomboedrisch hemimorph, in Form halber, nämlich einseitig durch die Basis begrenzter Rhomboeder. Beim Abkühlen wandeln sich diese in die gewöhnliche Form um. Schmilzt man eine kleine Menge der Substanz auf einem Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas und lässt erstarren, so kann man, namentlich bei Anwendung von polarisirtem Licht, den Vorgang unter dem Mikroskop leicht verfolgen. Mit Hülfe eines abkühlenden Luftstromes lässt sich die Temperatur so reguliren, dass die Trennungslinie des umgewandelten und nicht umgewandelten Theils sich gerade in der Mitte des Gesichtsfeldes hält, aber beim Verstärken oder Schwächen des Luftstromes nach der einen oder entgegengesetzten Seite weiterrückt.

4) Kohlensaurer Kalk.

Derselbe ist eine derjenigen Substanzen, bei welchen man Dimorphie zuerst aufgefunden hat. In der Natur findet er sich bekanntlich in rhomboedrischen Krystallen als Kalkspath, in rhombischen Krystallen als Arragonit. Anfänglich hielt man den Arragonit für unreinen kohlensauren Kalk, nämlich für eine Mischung mit kohlensaurem Strontian, weil die Form des Arragonits dieselbe ist, in welcher kohlensaurer Strontian auftritt. Diese Vermuthung hat sich aber bei näherer Untersuchung nicht bestätigt, ja man war sogar im Stande, Arragonit in die Kalkspathform umzuwandeln. G. Rose (1837) schreibt hierüber:

».... Wenn man Stücke von größeren Arragonitkrystallen einer schwachen Rothglühhitze aussetzt, etwa in einer Glasröhre über der Spirituslampe, so blähen sie sich auf, wie Berzelius gezeigt hat, und zerfallen in ein weißes undurchsichtiges, gröbliches Pulver. .... Zur Erklärung dieser Erscheinung hat schon Haidinger (1827) die Meinung aufgestellt, dass sie einer Umänderung des Kalkspaths in Arragonit, die in der höheren Temperatur vor sich gehe, zuzuschreiben sei, und dass das Zerfallen des Kalkspaths daher rühre, dass der kohlensaure Kalk als Arragonit ein höheres spezifisches Gewicht habe als der Kalkspath, und daher einen kleineren Raum einnehme als dieser.« ... G. Rose prüfte dies und fand aus der Aenderung des spezifischen Gewichts, dass man in der That annehmen kann, dass sich in der schwachen Rothglühhitze Arragonit in Kalkspath umwandelt.

Ueber die Struktur der umgewandelten Krystalle schreibt G. Rose: »Betrachtet man das Pulver, welches man durch das Zerfallen größerer Arragonitkrystalle erhält, unter dem Mikroskop, so erscheint es als ganz unregelmäßige Bruchstücke, die noch vollkommen durchsichtig, aber

voller Sprünge und Risse sind. . . . . Von den mikroskopischen Krystallen des künstlichen Arragonits bekommen nur die größeren einige Risse, die kleineren erscheinen völlig unverändert, und von derselben Durchsichtigkeit und Form. Dennoch hat sich die Masse ganz in Kalkspath umgeändert, wie die Untersuchung des spezifischen Gewichts beweist. . . . . Dieser Umstand beweist, dass bei den kleinen Arragonitkrystallen die kleinsten Theilchen sich ausdehnen und umlegen können, ohne dass dabei die Form des Krystalls verloren geht; es sind die vollkommensten Afterkrystalle des Kalkspaths in der Form des Arragonits. Vielleicht wäre es auch nicht unmöglich, größere Krystalle in solche Afterkrystalle zu verwandeln, wenn man die Arragonitkrystalle einer sehr langsam zunehmenden Hitze aussetzte.«

Die Kraft, mit welcher sich Arragonit beim Erhitzen umwandelt, ist nach Frankenheim (1854) so beträchtlich, dass eine starke, einen Zoll weite Röhre durch ein liniengroßes Stück zerschmettert werden kann.

Neuerdings hat C. Klein (1883) die Versuche wieder aufgenommen und gefunden, dass bei der Umwandlung die optische Axe der auftretenden Kalkspaththeilchen der ersten Mittellinie des Arragonits parallel ist.

Eine Rückumwandlung der rhomboedrischen Form in die rhombische wurde bis jetzt nicht beobachtet; wegen der Analogie mit Salpeter ist indess wahrscheinlich, dass unter passenden Bedingungen eine solche wohl beobachtet werden könnte, so dass es nicht ungerechtfertigt erscheint, auch die Modifikationen des kohlensauren Kalks als enantiotrope zu betrachten.

5) Chlorsaures Silber.

Aus dem Schmelzfluss erstarrt die Substanz zunächst regulär, beim Abkühlen unter eine bestimmte Temperatur erfolgt Umwandlung in eine tetragonale Form, beim Erwärmen wird die Umwandlung rückgängig. Es scheinen hierbei noch Complikationen vorhanden zu sein (vermuthlich Zersetzung der Substanz), die noch näherer Untersuchung bedürfen. (O. L. 1887.)

6) Jodsilber.

Bereits Talbot (1838) hatte beobachtet, dass Jodsilber bei Erwärmung plötzlich bei etwa 138° seine Farbe ändert, welche aus hellgelb in dunkel rothgelb übergeht, und dass diese Farbenänderung beim Abkühlen wieder rückgängig wird. Talbot schlug vor, diese Farbenänderung des Jodsilbers zu Experimenten über strahlende Wärme zu benutzen. Er bestrich ein weißes Papier zuerst mit einer Lösung von salpetersaurem Silber und darauf mit einer verdünnten Jodkaliumlösung. In Folge des entstehenden Jodsilberniederschlags nahm es dabei eine blassgelbe Farbe an. Wurde es nun getrocknet und einem heißen

Gegenstand genähert, so verwandelte sich die blasse Schlüsselblumenfarbe sofort in ein intensives Dunkelgelb, etwa der Farbe der Sonnenblume entsprechend, beim Entfernen stellte sich die frühere Farbe wieder her. Wurde auf das heiße Papier ein kalter Stempel gedrückt, so hinterließ er einen fast weißen Abdruck, der natürlich nur kurze Zeit bestehen blieb. Beobachtungen an dünnen Schichten von Jodsilber machte ferner Wernicke (1871).

Nach F. Rodwell (1874 und 1875) existirt das Jodsilber in drei Modifikationen. Zwischen dem Schmelzpunkte und 116° bildet es eine zähe plastische durchsichtige, amorphe Masse von röthlicher Farbe, unter 116° ist es brüchig, grünlichgrau krystallinisch, und wenn es geschmolzen in kaltes Wasser gegossen wird, bildet es eine amorphe gelbe Masse.

Auf Grund dieser Beobachtungen von Rodwell betrachtete man früher die in der Hitze entstehende Modifikation des Jodsilbers als amorph, und somit die Farbenänderung als einen Uebergang vom krystallinischen in den amorphen Zustand und umgekehrt, zumal da man bei anderen Körpern mit allotropen Modifikationen meist ebenfalls einen krystallisirten und einen amorphen Zustand kannte. Auch ich selbst war anfänglich dieser Meinung, da bei Beobachtung der Umwandlungserscheinung im polarisirten Lichte die plastische Masse sich völlig isotrop verhielt und die Grenze zwischen Schmelzfluss und plastischer Substanz verschwommen erschien; es hatten sich aber bei dem benutzten Mikroskope, dessen Objektiv durch umgeleitetes Wasser kalt gehalten wurde, die Linsen mit Wasserdampf aus den Verbrennungsgasen der Heizflamme beschlagen, sobald die Flamme so sehr vergrößert wurde, dass das Jodsilber zum Schmelzen kam, ein Umstand, auf welchen ich erst später bei Wiederholung der Versuche aufmerksam wurde. In meiner ersten Abhandlung (O. L. 1877) findet sich deshalb folgender Passus: »Nach den Beobachtungen von Rodwell besitzt diese Verbindung eine zähflüssige und eine leichtflüssige Modifikation. Die erstere hat eine hellgelbrothe Farbe, die leichtflüssige eine dunkelbraunrothe. Betrachtet man eine dünne Schicht der ersteren bei allmählicher Erwärmung unter dem Mikroskop, so färbt sie sich immer dunkler, erst langsam, dann in der Nähe einer bestimmten Temperatur (450°) sehr rasch, bis die Farbe der leichtflüssigen erreicht ist; so dass es, wäre nicht die Trennungsfläche der beiden Modifikationen eine durchaus unbestimmte und verwaschene, fast den Anschein hat, es sei die rothe Modifikation eine feste krystallinische, welche nur an einzelnen Stellen zu schmelzen beginne. Durch das Spektroskop betrachtet zeigt sich diese Aenderung der Farbe hervorgebracht durch die Verbreiterung eines Absorptionsbandes, welches anfänglich bis Hellblau reichte, dann all-

mählich gegen Gelb hin fortschreitet und endlich sich fast plötzlich auch über das Gelb ausdehnt, so dass nur noch ein Streifen Roth übrig bleibt. . . .«

Später, als ich den Irrthum erkannte, corrigirte ich denselben (1877). »Es möge hier gelegentlich die Berichtigung eines in meiner Arbeit »Ueber physikalische Isomerie« stehenden Irrthums eine Stelle finden. Die dort für sehr zähflüssig amorph gehaltene Modifikation des Jodsilbers ist nämlich regulär krystallinisch (Hauptform: Oktaeder) und isomorph mit Chlorsilber . . . .«

W. Kohlrausch (1883) bestimmte die Umwandlungstemperatur durch Beobachtung der Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens zu 145°. Le Mallard und B. Chatelier (1883 und 1885) haben später gleichfalls das Isotropwerden des Jodsilbers beobachtet. Die Umwandlungstemperatur bestimmten sie zu 146°, die Umwandlungswärme zu 6,8 Cal., welche letztere schon zuvor Bellati und Romanese zu 6,25 gefunden hatten.

Um die Erscheinung zu beobachten, schmilzt man etwas Jodsilber auf einem kleinen (nur etwa 1 qcm großen) Objektträger, welchen man mit einer Tiegelzange oder auf einem Drahtnetz in die Flamme eines Bunsenbrenners hält, bedeckt es dann mit einem nur wenig kleineren Deckgläschen, drückt durch Betupfen des Deckgläschens mit einer Nadel die Luftblasen heraus und bringt es nun auf einem in der Mitte durchbohrten Stück Drahtnetz auf den Objekttisch des Mikroskops. Bei Temperaturschwankungen über und unter der Umwandlungstemperatur vollziehen sich die entsprechenden Umwandlungen sehr leicht.

7) Quecksilberjodid.

Frankenheim (1839) schreibt hierüber: »Das rothe Quecksilberjodid wird bekanntlich durch Erhitzung gelb, und abgekühlt wieder roth. Man kann es in beiden Farben krystallisirt erlangen. Aus seinen Auflösungen scheidet es sich roth und tetragonal aus und sublimirt in höherer Temperatur in schönen gelben Krystallen des monoklinischen*) Systems. Selten sind zwei isomere**) Körper so scharf von einander getrennt, und kann der Uebergang des einen Zustandes in den andern so deutlich beobachtet werden als hier.

Wenn eine mit rothen Krystallen bedeckte Glastafel erwärmt wird, so werden sie bei einer gewissen Temperatur gelb, und niemals behielt ein Krystall seine rothe Farbe. Wird dagegen das gelbe Salz abgekühlt, so bleiben die Krystalle meistens tagelang gelb, selbst wenn sie mit fremden Körpern berührt werden. Früher oder später fängt die Um-

*) Irrig, nach Mitscherlich rhombisch.

**) Sollte heißen: enantiotrope.

wandlung an. Aber so schnell sie im Salpeter ist, so langsam ist sie hier, und es vergehen zuweilen ganze Stunden, ehe die an einem Ende eines kaum $\frac{1}{100}$ Linie großen Krystalls begonnene Farbenveränderung sich nach dem andern Ende fortgepflanzt hat. Während dieses Processes sind die beiden Theile des Krystalls, der gelbe und der rothe, in der Regel durch eine gerade, symmetrisch zum Krystall gelegene Linie von einander getrennt.«

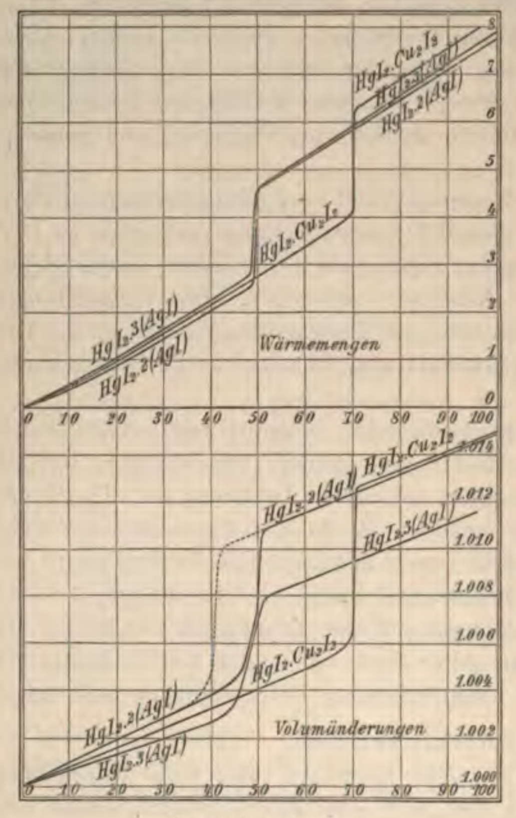


Fig. 100 und 101.

Das Hindernis, welches sich in solchen Fällen dem Fortschreiten der Umwandlung entgegenstellt, dürfte wohl ein zwischen den beiden Modifikationen in Folge der Volumänderung entstandener Spalt sein, welcher die direkte Berührung aufhebt. Wird fein pulverförmiges, durch Fällung erhaltenes Quecksilberjodid durch Erhitzen in die gelbe Modifikation umgewandelt, so behält es beim Abkühlen seine gelbe Farbe außerordentlich lange, selbst wenn man durch Drücken und Reiben an einer Stelle die Umwandlung einleitet. Schmilzt man dagegen die Masse in einem Reagenzgläschen, so dass sie zu einer nur von verhältnismäßig wenig Sprüngen durchzogenen Masse erstarrt, so tritt die Rückumwandlung von selbst ein und schreitet rasch vorwärts. Die Färbung des Präparates ist in diesem Falle in Folge partieller Zersetzung allerdings nicht mehr rein gelb, sondern dunkel gelbbraun, so dass die Farbenänderung weit weniger auffallend hervortritt.

8) Quecksilber-Kupferjodid.

Meusel (1870) machte zuerst darauf aufmerksam, dass diese Verbindung, deren Farbe bei gewöhnlicher Temperatur glänzend roth ist, bei

etwa 88° plötzlich schwarze Farbe annimmt. Gleichzeitig nimmt nach S. P. Thompson (1881) die Leitungsfähigkeit für Elektricität nahezu auf das Doppelte zu. Eine eingehende Untersuchung der Volumänderungen, sowie der Aenderungen der spezifischen Wärme verdanken wir Bellati und Romanese (1880). Fig. 100 zeigt die Aenderungen des Volumens, Fig. 101 die Aenderung der Wärmeabgabe bei Abkühlung oder Wärmeaufnahme bei Erwärmung. Auf der Abscissenaxe sind die Temperaturen aufgetragen. Dieselben beiden Figuren zeigen auch die entsprechenden Aenderungen bei

9) Quecksilber-Silberjodid,

welche von den gleichen Forschern untersucht sind. Man ersieht daraus, dass die Umwandlungstemperatur des vorigen Salzes bei 70° liegt, die des Quecksilber-Silberjodids bei etwa 50°. Eine mikroskopische Untersuchung der Körper fehlt noch.

10) Schwefelquecksilber.

Schon seit alter Zeit ist bekannt, dass die Verbindung in rother krystallisirter Form als Zinnober auftreten kann, und als schwarzes Pulver, sog. mineralischer Moor. Frankenheim beobachtete zuerst, dass diese schwarze Masse, welche man gewöhnlich für amorph hielt, ebenfalls krystallinisch sei, denn es gelang ihm durch Sublimation zwischen zwei Glasplatten mikroskopische Dendriten zu erhalten. Nach Fuchs (1834) kann man die schwarze Modifikation aus der rothen durch starkes Erhitzen und rasches Abkühlen erhalten, sie geht aber sehr leicht, schon durch bloßes Schütteln, wieder in die rothe über. Die rothe Modifikation isolirt, die schwarze leitet sehr gut.

11) Schwefelsilber.

Es findet sich in der Natur in zwei verschiedenen Formen: als Akanthit in asymmetrischen Krystallen (Dichte = 7,2) und als Silberglanz in regulären Krystallen (Dichte = 7,3). Beide können sich in einander umwandeln und zwar liegt nach den Beobachtungen von Hittorf (1851) die Umwandlungstemperatur zwischen 170° und 180°.

Hittorf bemerkte bei circa 180° eine rasche Abnahme des Widerstandes von Schwefelsilber: »Die Abnahme des Widerstandes beim Erwärmen wird durch eine Erweichung bedingt. Dieselbe ist über 180° C. bereits so beträchtlich, dass ein Stück unseres Schwefelmetalls, welches man längere Zeit auf einer solchen Temperatur in einem indifferenten Medium erhält, seine Gestalt ändert und auf seiner untern Seite mehr oder weniger die Form des Gefäßes annimmt. Seine Oberfläche bedeckt sich mit feinen, glatten, glänzenden Krystallen, die Rhombendodekaeder

sind, und nicht selten die Größe einiger Linien erreichen. Die Masse wird daher so weich, dass die Theilchen sich zu Krystallen gruppiren können.« Beim Erkalten eines erhitzten Schwefelsilbercylinders fand sich die stärkste Verzögerung des Temperaturabfalls zwischen 164° und 162°.

12) Schwefelkupfer

krystallisirt in einer regulären und einer rhombischen Modifikation, von denen die erstere (Dichte = 5,388) bei der künstlichen Herstellung erhalten wird, die andere als Kupferglanz (Dichte = 5,71) in der Natur vorkommt. Dieselben entsprechen durchaus denen des Schwefelsilbers. Die Umwandlungstemperatur beträgt nach Hittorf 103°. Vielleicht steht mit der Dimorphie des Schwefelkupfers das eigenthümliche thermoelektrische Verhalten desselben in Beziehung. Dasselbe ist nämlich, wie schon Becquerel (1827) beobachtete, äußerst positiv, wenn es nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt wird und nach dem Erstarren auf der Bruchfläche faserige Struktur zeigt, so dass es genügt einen Kupferdraht, der damit überzogen ist, mit einem reinen Kupferdraht in Berührung zu bringen und auf circa 300° zu erhitzen, um einen Strom zu erhalten, der im Stande ist Silbernitrat etc. zu zersetzen.

13) Bleioxyd*).

Nach Geuther (1883) wird beim Zersetzen von $Pb_3O_3 \cdot NO_3H$ durch Natronlauge gelbes Bleioxyd erhalten, dagegen beim Zersetzen der Verbindung $Pb_6O_6 \cdot N_2O_5$ die rothe. Da nun im ersten Falle NO_3H, im andern N_2O_5 frei wird, so hält es Geuther für wahrscheinlich, dass der gelben Modifikation die Formel Pb_3O_3, der rothen die Formel Pb_6O_6 zukomme. Die rothe Modifikation des Bleioxyds verwandelt sich durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkte in die rhombische gelbe. Die letztere Modifikation kann in schönen Krystallen aus einer Lösung von Bleihydroxyd in siedender Kalilauge beim Abkühlen erhalten werden. Beim Reiben gehen diese Krystalle in die rothe Modifikation über. Aus der Lösung von einem Theile Bleihydroxyd in fünf Theilen schmelzendem Kalihydrat wird, wenn die Abkühlung sehr langsam erfolgt, direkt die rothe Modifikation in Krystallen erhalten.

Nach einer mikroskopischen Untersuchung von Luedecke krystallisirt die rothe Modifikation in tetragonalen Krystallen, während die gelbe in rhombischen Krystallen erscheint.

---

*) Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen fast schwarz, beim Erkalten kehrt die gewöhnliche rothe Farbe wieder. Es ist nicht näher untersucht, ob hier ebenfalls zwei verschiedene Modifikationen vorliegen.

14) Antimonjodür.

Nach J. P. Cooke (1878) krystallisirt diese Substanz in drei Modifikationen: einer hexagonalen, rhombischen und monosymmetrischen. Die beiden ersten können leicht durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern erhalten werden, und zwar die erste bei höheren Temperaturen, die zweite unter 114°. Unter dem Mikroskop erscheint die rhombische Modifikation in gelben Tafeln von der Form eines Rhombus mit 60° Winkel und Abstumpfungen an den Ecken. Wird eine solche Tafel erwärmt, so wird sie, sobald 114° überschritten sind, plötzlich an einem Punkte roth und der rothe Fleck breitet sich rasch aus, bis der ganze Krystall in die rothe hexagonale Form übergegangen ist. Kühlt man während der Umwandlung ab, so kommt diese wieder zum Stillstand, man erhält also wie bei Quecksilberjodid Krystalle, von welchen ein Theil gelb, der andere roth ist. Die monosymmetrische Modifikation mit grüngelber Farbe wurde aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff (hergestellt durch Schütteln von Antimonpulver in einer Lösung von Jod in CS_2) unter Einfluss des direkten Sonnenlichtes erhalten. Sie wandelt sich äußerst leicht in die hexagonale Form um, bei etwa 125°. Es müsste noch näher untersucht werden, ob die Umwandlung im festen Zustande umkehrbar ist.

15) Kaliumsulfat.

Mallard (1883) beobachtete, dass eine senkrecht zur Prismenaxe geschnittene Platte dieses rhombisch krystallisirenden Salzes beim Erhitzen zwischen 600° und 650° plötzlich die optischen Eigenschaften eines hexagonalen, parallel der Basis tafelförmig ausgebildeten Krystalls annimmt, also zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheint. Ebenso wie in den vorigen Fällen wird die Umwandlung beim Sinken der Temperatur sofort wieder rückgängig. Die Umwandlung scheint mit erheblicher Volumänderung verbunden zu sein, denn selbst bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Thonkapseln zersprang die Krystallplatte ohne Ausnahme.

16) Schwefelsaures Natron.

O. Mügge (1884) vermuthete eine Dimorphie dieser Verbindung aus Grund der Analogie mit schwefelsaurem Kali, und in der That gelang es ihm, eine durch Temperaturerhöhung hervorzurufende molekulare Umwandlung nachzuweisen.

»Die ersten Anfänge dieser Veränderung machten sich bei einigen Blättchen (meist am Rande) bereits bei 185° bemerklich, bei andern erst bei 215° bis 225°, bei noch andern erst oberhalb 227°, am häufigsten wurde 215° circa gefunden. Die Temperatur schwankt auch bei Spaltblättchen gleicher Art von dem nämlichen Krystall, welche auf demselben

Gläschen unmittelbar nebeneinander im Luftbade erhitzt wurden, und zwar nicht allein hinsichtlich des Erscheinens der ersten veränderten Flecke, sondern auch der völligen Umwandlung. Erhitzt man über die Anfangstemperatur hinaus, so schreitet die Veränderung weiter fort, aber nur der Ausdehnung, nicht der Art nach; alle längere Zeit auf 260° circa erhaltenen Blättchen zeigten keine Theile der ursprünglichen Beschaffenheit mehr, die meisten schon bei circa 240°. Ebenso bewirkt aber auch das längere Erhalten auf der Temperatur, bei welcher bereits Veränderungen vor sich gegangen waren, den Fortgang desselben; einige Blättchen, die bei 203° noch die ursprüngliche Beschaffenheit hatten, waren, als sie nur ganz kurze Zeit auf 207° erhitzt waren, schon völlig verändert, während in andern erst nach vielfachem Erhitzen auf 260° alle stark doppeltbrechenden Theile verschwunden waren. Vollständig umgewandelte Blättchen erfuhren nach dem Erhitzen auf 330° und darüber bis zum Schmelzpunkt keine (bleibende) Veränderung mehr.«

17) Chromsaures Kali.

Da dieses Salz mit schwefelsaurem Kali, bei welchem Mallard die Umwandlungserscheinungen beobachtet hatte, isomorph ist, vermuthete Baumhauer (1883), dass eine ähnliche Umwandlung auch bei diesem Salze zu beobachten sein werde. In der That zeigten nach der Basis geschliffene Platten von chromsaurem Kali nach dem Erhitzen bis zum schwachen Glühen eine außerordentlich große Zahl von Zwillingslamellen und häufig zersprangen die Platten. Wurde ein Stückchen des Salzes stark erhitzt auf eine kalte Platte gelegt, so wurde es beim Eintreten der Umwandlung häufig kräftig fortgeschleudert.

18) Kaliumbichromat.

Nach Mitscherlich (1833) zerfällt das eben aus dem Schmelzfluss erstarrte Salz zu Pulver. Von Herrn Hofrath v. Babo auf diesen Fall aufmerksam gemacht, versuchte ich die molekulare Umwandlung mikroskopisch zu verfolgen, was auch ohne erhebliche Schwierigkeiten gelang. Ich ersetzte zu diesem Zwecke den gewöhnlichen Objekttisch des Mikroskops durch einen solchen von sehr geringer Masse, aus Draht und Drahtnetz hergestellten, und schützte die Linsen des Mikroskops durch einen Schirm von Glimmer und umgeleitetes Wasser. Als Objektträger diente ein möglichst kleines und dünnes Glasplättchen. Die Substanz wurde auf diesem geschmolzen, und während der Erstarrung das Mikroskop eingestellt. Bei fortschreitendem Sinken der Temperatur zeigte sich dann deutlich, wie bei einem bestimmten Punkte Umwandlung eintrat, welche durch erneute Wärmezufuhr bei gleicher Temperatur wieder rückgängig gemacht werden konnte.

19) Leadhillit.

O. Mügge (1884) beobachtete, dass ein Spaltungsblättchen des monosymmetrisch krystallisirenden Leadhillit bei vorsichtigem Erhitzen an einzelnen Stellen optisch einaxig wird, dass dann diese Flecke bei weiterem Erhitzen sich weiter ausbreiten, bis schließlich das ganze Blättchen sich in einen optisch einaxigen (hexagonalen) Krystall verwandelt hat. Beim Abkühlen wird die Umwandlung, wenn auch nur theilweise und schwierig (erst im Verlauf längerer Zeit), wieder rückgängig. Vor dem Eintreten der Umwandlung beim Erwärmen beobachtete er das Auftreten von Zwillingsstreifungen (vielleicht durch die in Folge ungleichmäßiger Erwärmung oder durch die Volumänderung bei der Umwandlung eintretende Spannung hervorgerufen), was noch näherer Untersuchung bedarf. Es gelang ihm auch die Temperatur festzustellen, bei welcher die Umwandlung eintritt, welche von der eigentlichen Umwandlungstemperatur wahrscheinlich nicht sehr verschieden ist.

»Es wurden zu diesem Zwecke Spaltblättchen, welche nur wenig oder gar nicht verzwillingt waren, in einem größeren Trockenofen auf einem Objektglas erhitzt und in unmittelbare Nähe desselben die Kugel eines Thermometers gebracht. Danach traten in Blättchen, welche längere Zeit auf 283°—285° (corrig.) erhalten wurden, durchaus keine Veränderungen ein; die ersten Zwillingsbildungen fanden erst bei 285°—287° statt. Wurden Blättchen, in welchen bereits Zwillingslamellen entstanden waren, wieder einer Temperatur von 283°—285° längere Zeit ausgesetzt, so veränderten sie sich doch nicht im mindesten; erst bei 286° bildeten sich neue Lamellen. In einem Blättchen trat Zwillingsbildung schon bei 284° ein und als es dann längere Zeit auf 285°—286° erhalten war, waren schon zahlreiche einaxige Stellen entstanden. Auf 300° erhitzte Blättchen waren ganz einheitlich und zeigten keine Zwillingslamellen mehr.«

20) Kryolith.

O. Mügge (1884) beobachtete, dass dünn geschliffene Platten dieses Minerals beim Erhitzen eine dauernde innere Veränderung erleiden, welche nicht auf eine Aenderung der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen ist. Die Platten erweisen sich bei mikroskopischer Beobachtung aus zahllosen feinen in Zwillingsstellung befindlichen Lamellen zusammengesetzt. O. Mügge ist nun der Ansicht, dass durch die Erwärmung nur die Zahl dieser Lamellen vergrößert wird, doch beschränkte sich die Untersuchung auf die Veränderung der optischen Eigenschaften.

»Die eintretenden Veränderungen sind dem mikroskopischen Bilde nach so außerordentlich mannigfaltig, dass es vergeblich sein würde, sie in extenso zu schildern; es scheint das auch um so weniger nöthig, als

Jeder durch Wiederholen der Versuche an dem leicht zugänglichen Material rascher davon eine Vorstellung erhalten wird.

»Es wurden zunächst Blättchen im Luftbade auf 330° erhitzt, ohne dass Veränderungen (die, wenn sie gering sind, bei dem complicirten Bau der Blättchen allerdings leicht übersehen werden können) eingetreten wären. Ein Erhitzen auf dem Objektgläschen über einer kleinen Bunsen'schen Flamme (10—20 Sekunden, bis zum Anschmelzen des Gläschens an den Rändern) hatte aber den gewünschten Erfolg. Eine rohe Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Verschiebung vor sich ging, wurde dadurch ermöglicht, dass unmittelbar neben das Schliffstückchen ein Körnchen Zink (Schmelzpunkt 423°) gelegt wurde; in den meisten Fällen war das Blättchen, welches bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt wurde, verändert; einige Male aber, als das Gläschen nach dem Schmelzen des Zinks rasch aus der Flamme entfernt wurde, noch nicht. Die Bildung neuer Lamellen tritt also wahrscheinlich bei etwas über 423° ein.«

Baumhauer bemerkt gelegentlich eines Referates über die Arbeit von O. Mügge (1886): »Referent wiederholte die Erhitzungsversuche nach den Angaben des Verfassers an kleinen klaren Kryolithkrystallen von Evigtok und erhielt so leicht die schönsten und zur Demonstration geeignetsten Präparate künstlicher Zwillingsbildung. Auf (001) sowohl, wie auf (110) treten sehr zahlreiche, nach den Kanten der Combination (001) (110) verlaufende, oft sich kreuzende Lamellen auf, welche manchmal ziemlich breit, häufig jedoch äußerst schmal sind. Im ersteren Falle lässt sich unter dem Mikroskop im auffallenden Lichte deutlich erkennen, dass die Zwillingslamellen mit der ursprünglichen Fläche nicht in ein Niveau fallen, und zwar gilt dies sowohl für (001) als für (110).«

21) Leucit.

Der Leucit krystallisirt bekanntlich in fast modellartigen Ikositetraedern, welche aber nicht klar, sondern fast oder ganz undurchsichtig trüb erscheinen und sich unter dem Mikroskop als aus zahlreichen Zwillingslamellen zusammengesetzt erweisen. Trotz dieser complicirten inneren Struktur vertheidigte Hirschwald in seiner »Kritik des Leucitsystems« die Annahme des regulären Systems und gab hierdurch zu einer längeren Polemik Anlass, an welcher sich mehrere hervorragende Mineralogen betheiligten. Nach G. vom Rath, dessen Ansicht den meisten Beifall fand, wäre das System das tetragonale, und zu gleichem Resultate führten auch die Untersuchungen von v. Baumhauer. Nach Mallard wäre das System aus der Symmetrie der Flächen bestimmt rhombisch, und nach den optischen Eigenschaften sogar monosymmetrisch. Weisbach fand bei einem Krystall von Frascati ebenfalls rhombische Symmetrie,

und schon früher als alle Genannten hatte Brewster (1821) den Leucit als zweiaxig erkannt.

Erst durch die Untersuchungen von C. Klein (1884) kam Licht in diese Verhältnisse. Klein stellte Dünnschliffe dieses Minerals her und erhitzte sie unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte. Es zeigte sich, dass sie bei bestimmter Temperatur (wahrscheinlich zwischen 300° und 400°) isotrop und beim Abkühlen wieder doppeltbrechend wurden.

Hiernach ist also anzunehmen, dass die Leucite sich bildeten, als das Gestein noch sehr heiss war und sich dabei als wirklich reguläre Ikositetraeder ausschieden. Sobald sich aber das Gestein unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt hatte, trat plötzlich Umlagerung ein, die Substanz verwandelte sich in die zweiaxige doppeltbrechende Modifikation. Die äußere Form aber blieb dieselbe, die Krystalle wurden also Pseudomorphosen der bei niedriger Temperatur stabilen Modifikation nach der bei höherer Temperatur stabilen.

Man sieht ferner, dass dieser Fall einen weitern sehr schönen Beweis dafür liefert, dass die betreffenden Gesteine bei ihrer Bildung sehr heiß gewesen sind.

22) Boracit*).

Der Boracit gehört, wie schon Brewster (1821) erkannt hatte, zu den Mineralien, deren optische Eigenschaften nicht den allgemeinen Regeln über die Beziehung zwischen optischen Eigenschaften und Krystallform entsprechen. Nach Brewster wären die Krystalle einaxig, während ihre äußere Form einen regulären Würfel darstellt. Man müsste also den Würfel als Rhomboeder und eine Diagonale als Hauptaxe auffassen, wie dies Beudant näher ausführte. Allein diese Erklärungsweise war nicht befriedigend und man machte die verschiedensten Versuche, die Anomalien in anderer Weise zu deuten. Biot (1841) versuchte die Polarisationserscheinungen als Lamellarpolarisation zu deuten, Volger (1854) nahm an, dass ein fremder Körper in Lamellen eingelagert sei, Marbach (1855) nahm an, die doppeltbrechenden Lamellen verdankten ihre polarisirende Eigenschaft inneren Spannungen, ebenso auch Reusch (1867); Des-Cloizeaux (1868) kehrte wieder zu der Annahme von Volger zurück, wurde aber durch Geinitz (1876) widerlegt. Alsdann versuchten Mallard (1876) und Baumhauer, ersterer durch genaue Untersuchung der optischen Eigenschaften, letzterer durch Aetzfiguren die eigenartige innere Struktur des Boracits aufzuklären, ohne aber dadurch die Sache wesentlich zu fördern. Ebensowenig wurde die Erscheinung aufgeklärt durch die Untersuchungen von Klein (1882), welche zu dem Ergebnis führten, dass durch Temperaturerhöhung einer Boracitplatte in den

*) Siehe auch oben pag. 39.

optischen Eigenschaften derselben sehr beträchtliche Veränderungen hervorgebracht werden. Erst Mallard (1882 und 1883) wurde durch das eingehendere Studium dieser Veränderungen, welche er mittels eines heizbaren Mikroskops verfolgte, zu einem klaren Resultate geführt, dass nämlich der Boracit beim Erwärmen bei etwa 300° in eine andere, reguläre Modifikation übergeht, wie sich durch plötzliches Isotropwerden der im polarisirten Lichte beobachteten Platte zu erkennen gab.

Während die Platte vor dieser Temperatur in den prächtigsten Interferenzfarben glänzte, verbreitete sich bei 300° von der erhitzten Stelle aus vollkommene Dunkelheit, ohne dass etwa die Platte ihre Durchsichtigkeit eingebüßt hätte, also ganz so wie bei salpetersaurem Ammoniak, Jodsilber etc. Die Isotropie blieb unverändert bis zum Schmelzpunkte. Beim Abkühlen wiederholte sich der Process in umgekehrter Weise. Von einer Stelle aus schob sich gewissermaßen ein farbiger Vorhang über die noch ganz dunkle Platte hin und schließlich zeigte diese wieder dieselben Farben wie zu Anfang, wenigstens wenn die Erhitzung die Umwandlungstemperatur nur wenig und nur an einer Stelle überschritten hatte.

Beim Abkühlen wurde die Umwandlung ohne merkliche Ueberkühlung rückgängig. Die Umwandlungstemperatur, bestimmt durch das Stationärbleiben des Thermometers beim Erwärmen und Abkühlen, sowie durch Erhitzen einer dünnen zwischen Glasplatten eingeschlossenen Lamelle in einem Bade aus gleichen Theilen Natron- und Kalisalpeter, fand sich = 264,8°. Die bei der Umwandlung absorbirte Wärme wurde = 4,77 Calorien gefunden.

23) Kieselsäure.

Als Quarz krystallisirt die Kieselsäure bekanntlich hexagonal-tetartoedrisch und besitzt die Dichte 2,66. Durch starkes Glühen geht er nach G. Rose (1869) in Tridymit über, welcher asymmetrisch krystallisirt und die Dichte 2,3 besitzt.

A. Merian (1884) erhitzte Tridymitblättchen bis nahezu zur Weißgluth mittelst eines Gasgebläses und betrachtete sie während dessen mittelst eines schwach vergrößernden horizontal gestellten Mikroskops mit Polarisationsvorrichtung. Das Ergebnis war, dass die Blättchen bei genügend hoher Temperatur optisch einaxig werden. Vielleicht liegt hier Dimorphie vor, möglicherweise ist aber auch die anomale d. h. der äußern Form nicht entsprechende Doppelbrechung bei gewöhnlicher Temperatur durch andere Umstände bedingt.

24) Chinondihydroparadicarbonsäureester.

Da bereits oben, pag. 74, die Umwandlungserscheinungen dieser Substanz näher beschrieben wurden, möge hier nur nochmals in Kürze darauf hingewiesen werden.

Wird ein in reiner oder mäßig verdickter Lösung in Anilin entstandener Krystall der weißen asymmetrischen Modifikation einige Zeit hindurch beobachtet, so sieht man denselben bei bestimmter Temperatur mit einem Ruck in einen grünen sich umwandeln*). Nach der Umwandlung ist die äußere Form im Wesentlichen dieselbe wie früher, nur haben sich die Winkel etwas geändert und demgemäß erscheint die Länge des Krystalls erheblich vermindert, die Breite vergrößert.

Beim Erwärmen wird die Umwandlung wieder rückgängig. Durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen kann man denselben Krystall unzählige Mal in die weiße oder grüne Modifikation vor- und rückwärts überführen, und falls dies rasch stattfindet, empfängt man in Folge der beschriebenen Gestaltänderung den Eindruck, als würde der Krystall nach Art eines Blasebalges oder einer Ziehharmonika abwechselnd aufgezogen und wieder zusammengedrückt. In Folge dieser leichten und auffälligen spontanen Umwandlung erscheint die Substanz besonders zur Demonstration geeignet.

25) Aethylaminchlorhydrat.

Geschmolzen erstarrt die Substanz zunächst labil und wandelt sich dann bei bestimmter Temperatur in die stabile Form um. Durch Erwärmen wird die Umwandlung rückgängig. Beide Vorgänge vollziehen sich mit großer Regelmäßigkeit, so dass die Substanz ein recht gutes Beispiel für Enantiotropie bildet. (O. L. 1885.)

26) Paraphenylendiamin.

Aus wässriger Lösung entstehen zwei verschiedene Arten von Krystallen, von welchen die zuerst entstehenden monosymmetrischen allmählich durch die andern rhombischen aufgezehrt werden, insbesondere rasch bei Berührung. Wird einer der rhombischen Krystalle erwärmt, so zerfällt er beim Ueberschreiten einer bestimmten Temperatur plötzlich in ein Aggregat der monosymmetrischen Krystalle. Falls nicht, wie durch eingehendere Untersuchung zu prüfen wäre, Aufnahme resp. Abgabe von Krystallwasser stattfindet, läge also hier ein Fall von Enantiotropie vor. (O. L. 1881.)

---

*) In der Zeitschr. f. Krystallographie **10**, Taf. I, Fig. 27 ist eine nach photographischer Aufnahme gezeichnete Gruppe weißer Krystalle dargestellt und in Fig. 28 dieselbe Gruppe wenige Sekunden später und zwar nach dem Uebergange in die grüne Modifikation. — Die beiden Theile rechts und links von einer entstandenen grünen Lamelle (Fig. 58 *c*, pag. 74) werden bei fortschreitender Umwandlung successive in die neue Stellung gewissermaßen durch eine plötzlich ausgelöste elastische Kraft ruckweise hineingezwängt, so dass der ganze Krystall in Zuckung geräth. Häufig erscheinen auch mehrere Lamellen (Fig. 58 *d*), ähnlich wie bei der künstlichen Zwillingsbildung am Kalkspath.

27) Dreifachchlorkohlenstoff.

Ihrer Flüchtigkeit halber lässt sich die Substanz nicht wohl allein erhitzen. Man bringt eine kleine Quantität derselben in Terpentinöl auf einen Objektträger, bedeckt mit einem flachen Uhrglas, die concave Seite nach oben gekehrt, erhitzt bis zum Sieden und lässt wieder abkühlen. So lange die Lösung noch sehr heiß ist, erscheinen die Krystalle und Fragmente isotrop, somit zwischen gekreuzten Nicols vollständig dunkel. Mit außerordentlicher Präcision tritt nun alsbald, sobald die Temperatur bis zu einem gewissen Punkte gesunken, Umwandlung in eine zweite asymmetrische Modifikation ein und die Krystalle erscheinen zwischen gekreuzten Nicols plötzlich hell. Erwärmt man wieder über die betreffende Temperatur, so erfolgt Rückumwandlung, die Krystalle werden wieder dunkel, bei erneutem Erwärmen wieder hell u. s. w. Die Umwandlung erfordert auch nicht den leisesten äußeren Anstoß, und selbst wenn sich sehr viele Krystalle völlig getrennt von einander im Gesichtsfelde befinden, so erfolgt doch bei allen die Umwandlung fast genau im gleichen Augenblicke.

Regulirt man die Temperatur mittelst eines auf das Präparat von oben auftreffenden Luftstromes, so kann man durch Abschwächen und Verstärken dieses Luftstromes ein und denselben Krystall zwingen, unzählige Male aus der regulären in die asymmetrische Modifikation überzugehen und umgekehrt. Verwendet man den früher (pag. 141) beschriebenen Blaseapparat zur Erniedrigung der Temperatur, so genügt schon ganz schwaches Vor- und Zurückdrehen des Hahnes, um beim gleichen Krystalle die Umwandlung vorwärts wie rückwärts in raschester Aufeinanderfolge zu beobachten.

Was den Habitus der doppeltbrechenden (asymmetrischen) Modifikation anbelangt, so erhält man bei einigermaßen raschem Wachsthum fast nur salmiakähnliche Krystallskelette; erst wenn die Ausscheidung sehr langsam stattfindet, treten scharfe Ecken und Flächen auf.

Auch diese Modifikation ist nun nicht beständig, sondern nach einiger Zeit tritt wieder ganz spontan, indess bei weitem nicht mit derselben Präcision wie früher, eine weitere Umwandlung in eine rhombische Modifikation ein. Auch diese Umwandlung kann leicht durch Wiedererwärmen rückgängig gemacht werden. Die Flächen der rhombischen Modifikation sind Prisma, Makrodoma und Makropinakoid. (O. L. 1882.)

28) Vierfachbromkohlenstoff.

Bereits P. Groth, auf dessen Veranlassung ich diese Substanz untersuchte, vermuthete Dimorphie derselben. In der That erstarrt der Schmelzfluss zunächst in feingegliederten regulären Krystallskeletten, welche zwischen gekreuzten Nicols vollkommen dunkel erscheinen. Nach

einiger Zeit sieht man da und dort in der erstarrten Masse glänzende Polarisationsfarben auftreten, die sich rasch ausbreiten und schließlich das ganze Gesichtsfeld erfüllen. Beim Erwärmen wird die Umwandlung wieder rückgängig.

29) Kupfervitriol.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt derselbe in den bekannten großen schönen Krystallen. Bei Krystallisation unter dem Mikroskop aus heißer Lösung erhielt ich zuerst eine davon verschiedene Form, welche sich beim Abkühlen in erstere umwandelte (O. L. 1877). Beim Erwärmen des umgewandelten Krystalls wurde die Umwandlung wieder rückgängig. Es müsste freilich noch durch Analyse festgestellt werden, ob wirklich beide Modifikationen, wie es den Anschein hat, gleichviel Krystallwasser enthalten.

30) Eisenvitriol.

In der Natur findet sich Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7 H_2O$) sowohl in der gewöhnlichen monosymmetrischen Form, als auch (als Tauriscit) in rhombischer Form. Auch unter dem Mikroskop lassen sich bei Krystallisation aus heißer wässriger Lösung (O. L. 1877) zwei Formen erhalten, von welchen die eine die gewöhnliche Form ist und die andere jedenfalls gleichviel Wasser enthält, da sie, mit ersterer in Berührung gebracht, sich sehr rasch in diese umwandelt. Erwärmen verzögert die Umwandlung, ein Umkehrpunkt wird aber nicht erreicht, da zuvor Zerfallen der Verbindung in Wasser, d. h. wässrige Lösung, und wasserärmeres Salz, eintritt.

31) Schwefel.

Der Schwefel ist wohl das älteste Beispiel eines Körpers, bei welchem Umwandlungserscheinungen beobachtet wurden. Es ist bekannt, dass die Schwefelstangen, wie sie im Handel vorkommen, unmittelbar nach dem Gießen nicht die eigenartige als »schwefelgelb« bezeichnete Farbe zeigen, sondern dass sie zunächst dunkelbernsteingelb und nicht undurchsichtig, sondern durchscheinend erhalten werden. Erst nach einiger Zeit zeigen sich da und dort gelbe Flecken, die sich mehr und mehr ausbreiten, bis sie sich schließlich berühren, bis also die ganze Stange äußerlich wie auch innerlich gleichmäßig schwefelgelb gefärbt ist.

Mitscherlich (1823) machte die Entdeckung, dass die bernsteingelbe Modifikation monosymmetrisch krystallisirt, die hellgelbe rhombisch, dass ferner während des Umwandlungsprocesses soviel Wärme frei wird, dass dadurch die Temperatur der Masse um 12° erhöht werden kann.

Man kann die monosymmetrischen Krystalle bekanntlich leicht isolirt erhalten, wenn man den Schwefel in einem Tiegel schmilzt, erstarren lässt und, ehe die Erstarrung noch vollendet, die auf der Oberfläche ge-

bildete Kruste durchstößt und den noch flüssigen Schwefel ausgießt. Die Wände des Tiegels sind dann dicht mit bräunlichgelben durchsichtigen Krystallnadeln besetzt. Einige Zeit bleiben diese unverändert, dann zeigen sich da und dort gelbe Flecken, die sich immer weiter ausbreiten, bis schließlich alle Krystalle in ein undurchsichtiges Aggregat von Kryställchen der rhombischen Modifikation (welche aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff leicht in schönen Krystallen erhalten werden kann) umgewandelt sind.

Marchand und Scheerer (1841) fanden, dass, wenn man oktaedrischen Schwefel einige Zeit hindurch auf eine Temperatur nahe dem Schmelzpunkte erhitzt, derselbe umgekehrt in monosymmetrischen Schwefel übergeht, wie aus der Verminderung des spezifischen Gewichts erkannt werden kann. Wird derselbe rasch erhitzt, so kommt er, wie Brodie (1856) beobachtete, unverändert bei 114,5° zum Schmelzen, während der monosymmetrische bei 120° schmilzt. Gernez, der diese Schmelzpunktsbestimmungen neuerdings (1876) wiederholt hat, findet 113° und 117,4°.

Nachdem ich bei salpetersaurem Ammoniak die Existenz bestimmter Umwandlungstemperaturen erkannt hatte, bei deren Ueberschreitung mit Sicherheit die Umwandlung je nachdem im einen oder andern Sinne eintrat, falls nur die betreffenden beiden Modifikationen in Berührung waren, versuchte ich, ob auch bei Schwefel eine ähnliche bestimmte Umwandlungstemperatur vorhanden sei. Bereits Frankenheim*) hatte die Existenz einer Umwandlungstemperatur vermuthet, doch nahm er an, dass dieselbe, ähnlich wie der Schmelzpunkt eines Körpers, nicht überschritten werden könne, was indess mit der von Brodie beobachteten Erscheinung, dass sowohl rhombischer, wie monosymmetrischer Schwefel unverändert bis zum Schmelzen erhitzt werden können, direkt in Widerspruch stand. Aus diesem Grunde wohl hatte man der Annahme Frankenheim's keine weitere Beachtung geschenkt, so dass selbst noch heute in chemischen Lehrbüchern die Umwandlungstemperatur des Schwefels nicht erwähnt ist.

Wie schon früher (beim Salpeter, pag. 163) bemerkt wurde, ist ein Ueberschreiten der Umwandlungstemperatur nur dann unmöglich, wenn die beiden Modifikationen in Berührung sind und zwar in wirklicher Berührung, nicht etwa durch eine dünne Luftschicht getrennt.

Um die Umwandlungstemperatur bei Schwefel nachzuweisen, kann man ebenso verfahren, wie bei salpetersaurem Ammoniak. In meiner Ab-

*) Frankenheim nahm vier Modifikationen an: 1) rhombischer, 2) monosymmetrischer, 3) plastischer, 4) schwarzer Schwefel. Er vermuthete übrigens bei allen diesen ähnliche Umwandlungstemperaturen. Vgl. pag. 190.

handlung über physikalische Isomerie (1877) findet sich darüber folgende Notiz: »Man schmilzt zu diesen Beobachtungen am besten eine kleine Menge (Schwefel) unter Deckglas auf dem Objektträger und lässt sie erstarren. Nach einiger Zeit tritt dann die Umwandlung in die rhombische Modifikation ein und man kann nun leicht die Temperatur auf einem Punkte halten, bei dem die Grenzfläche beider Modifikationen eben unbeweglich bleibt, aber bei der geringsten Aenderung nach der einen oder andern Seite ausweicht, je nachdem man abkühlt oder erwärmt.«

L. Th. Reicher, welcher später*) diese Versuche wiederholte und gleichzeitig die Temperatur zu messen versuchte, fand dafür etwa 95°, doch mit Abweichungen von $\pm 5°$.

Noch später hat Gernez (1885) ebenfalls Versuche in dieser Richtung ausgeführt, die insofern sorgfältiger sind, als dabei stets für innige Berührung der beiden Modifikationen, die unerlässliche Bedingung einer sicheren Messung der Umwandlungstemperatur ist, gesorgt wurde. Es wurde nämlich der Schwefel in einer Glasröhre in einem Bade geschmolzen, die erstarrte Masse unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt und dann mit einem oktaedrischen Krystall berührt. Man sah sofort von dem berührten Punkte aus in dem durchsichtigen Körper eine durchscheinende Masse von oktaedrischer Form vorwärts schreiten. Wurde nun der Versuch bei immer höheren Temperaturen wiederholt, so zeigte sich, dass bei etwa 97° die Umwandlung nicht mehr eingeleitet werden konnte, es wäre also dieses die Umwandlungstemperatur. (Nach einem später zu besprechenden indirekten, genaueren Verfahren hatte Th. Reicher 95,6° gefunden.)

Bereits beim salpetersauren Ammoniak und später ganz allgemein bei allen ähnlichen Umwandlungsvorgängen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung wesentlich abhängig ist von dem Grade der Ueberkühlung unter die Umwandlungstemperatur. In meiner ersten Arbeit (1877) findet sich darüber folgende Bemerkung: »Ebenso wird die Schnelligkeit, mit welcher die Umwandlung stattfindet, in verschiedenen Fällen eine sehr verschiedene sein, da sie wesentlich abhängt von der Anzahl Grade, um welche die normale Umwandlungstemperatur überschritten wurde. Sie wird um so größer sein, je stärker die Substanz überhitzt oder überkühlt wurde, in letzterem Fall aber nur bis zu einem gewissen Grade, da mit der Abkühlung auch die Cohäsion der ursprünglichen Substanz zunimmt, welche die Umwandlung erschwert. Es könnte selbst bei fortgesetztem Abkühlen vorkommen, dass letztere vollständig unmöglich wird und erst

---

*) De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel en haar afhankelijkheid van den druk. Academisch proefschrift. Amsterdam 1883, M. J. Portielle.

beim Erwärmen wieder eintritt, wobei die Schnelligkeit anfänglich steigen, dann aber wieder abnehmen müsste bis zur Erreichung der normalen Umwandlungstemperatur, wo sie auf Null herabsinkt.« Die hiermit übereinstimmenden mikroskopischen Beobachtungen sind von Gernez (1885) bei Schwefel durch makroskopische Versuche bestätigt worden.

Gernez fand nämlich, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe von 97° fast Null ist, dann mit fortschreitender Abkühlung bis zu einem Maximum etwa bei 50° wächst und dann wieder abnimmt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit zeigte sich auch davon abhängig, wie stark oder wie lange der Schwefel vor dem Uebergange in die prismatische Form erhitzt worden war, denn bei zuvor stark erhitztem Schwefel war die Geschwindigkeit größer, bei solchem, der lange bei Schmelztemperatur erhalten worden war, kleiner. Gernez vermuthet deshalb die Existenz eigenthümlicher molekularer Modifikationen, zu deren Ermittlung die Methode der Umwandlungsgeschwindigkeiten besonders geeignet sein soll. Offenbar rührt aber die ganze Erscheinung nur daher, dass der stärker erhitzte Schwefel in den Fugen zwischen den einzelnen Krystallen amorphen Schwefel enthält, der den Uebergang der Umwandlung von einem Krystall zum andern vermittelt (wie später noch besprochen werden soll). Bei dem lange erhitzten Schwefel fehlt ein solches vermittelndes Medium.

32) Zinn.

Das Zinn zeigt, wie Fritzsche (1869) zuerst beobachtete, die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Abkühlen in eine Modifikation von geringerer Dichte umzuwandeln. Wurde reines Zinn in einem Carré'schen Apparate längere Zeit hindurch auf den Gefrierpunkt des Quecksilbers abgekühlt, so verwandelte es sich allmählich in ein dunkelgraues krystallinisches Pulver. Wurde dieses Pulver unter Wasser erwärmt, so zog es sich zusammen und nahm wieder die Eigenschaften vom gewöhnlichen Zinn an.

Schertel (1879) fand bei Zinnringen, die drei- bis vierhundert Jahre in einer Nische des Domes zu Freiberg gelegen hatten, das specifische Gewicht = 5,781 — 5,809. Nach dem Erwärmen auf etwa 50° C. betrug die Dichte 7,280 — 7,304. Die graue Zinnmodifikation verhielt sich gegen die weiße in verdünnter Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure elektro-negativ, in verdünnter Salpetersäure elektro-positiv.

Markownikow (1881) beobachtete bei zinnernen Theekannen, welche in einem kalten Raume aufbewahrt wurden, gleichsam Wunden von runder Form. Die Zerstörung schritt auch im warmen Zimmer weiter und konnte nur durch Ausschneiden der wunden Stellen aufgehalten werden.

C. O. Trechmann (1880) beobachtete eine dritte rhombisch krystallisirende Modifikation, welche sich gelegentlich bei langsamer Abkühlung des Schmelzflusses zu bilden scheint. Die gewöhnliche aus dem Schmelzfluss sich bildende Modifikation dürfte identisch sein mit der bei galvanischer Fällung in tetragonalen Krystallen sich abscheidenden Modifikation. Rammelsberg betrachtet dieselben dagegen auf Grund geringer Abweichungen des spezifischen Gewichts als verschieden. Eine eingehende krystallographische Untersuchung dieser Modifikationen hat v. Foullon (1884) ausgeführt.

Kalischer findet, dass gewalztes Zinn beim Erhitzen auf 200° eine plötzliche Veränderung erleidet, indem es nun beim Anätzen eine grobkrystallinische Struktur zeigt, welche in der Technik unter der Bezeichnung »moiré métallique« bekannt ist.

33) Eisen.

Die außerordentlich hohe Bedeutung des Eisens für technische Zwecke hat bewirkt, dass die innere Struktur desselben bereits sehr oft zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht wurde, leider nur selten von Physikern, sondern fast ausschließlich von Technikern, die sich nur nebenbei mit der Frage befassen konnten und auch nicht die nöthigen Hülfsmittel zur Verfügung hatten. In Folge dessen haben diese Studien bis jetzt noch nicht zu einem klaren Gesammtresultat geführt.

Bereits Grove (1869) hatte gefunden, dass durch Gewichte gespannte und durch einen elektrischen Strom zur Rothgluth gebrachte Eisendrähte beim Abkühlen sich unregelmäßig zusammenziehen, dass nämlich nach Zusammenziehung um 0,75 mm (bei der Länge von 21,5 cm) eine Ausdehnung von 2 mm eintritt, somit die Länge größer wird als bei der höchsten Temperatur, und dass dann erst continuirliche Contraktion eintritt, wobei aber schließlich eine permanente Dehnung bleibt.

Barett (1873 und 1875) zeigt dann, dass beim Erhitzen die gleiche Erscheinung ebenfalls auftritt, insofern, sobald eine gewisse Temperatur zwischen den Schmelzpunkten von Antimon und Silber, welche er »kritische Temperatur« nennt, erreicht ist, die Drähte sich plötzlich zusammenziehen, anstatt ausdehnen. Er fand ferner, dass (wenigstens bei unbelastetem Drahte) im Moment der Ausdehnung während des Erkaltens Wärme frei wird, so dass der Draht nochmals erglüht. Gleichzeitig tritt auch die Fähigkeit magnetisch zu werden, welche das Eisen bei höheren Temperaturen verloren hatte, wieder ein und die Aenderung des thermoelektrischen Verhaltens, welche bereits von Tait entdeckt worden war, wird wieder rückgängig.

Nach Becquerel*) (1886) verschwindet die Magnetisirbarkeit des Eisens fast plötzlich bei 600°.

W. Kohlrausch (1888) beobachtete, dass im Momente, wo die Magnetisirbarkeit des Eisens beim Erhitzen verschwindet, gleichzeitig auch der Widerstand erheblich zunimmt**). Der Sprung in der Widerstandscurve tritt allerdings nicht mit ganz scharfen Ecken auf, namentlich ist die untere Ecke stark gerundet, und es ist nicht ersichtlich, wodurch diese Anomalie bedingt ist. Vielleicht findet sich später dafür eine Erklärung.

»Auffällig ist ferner, dass die spezifischen Widerstände von reinem Eisen, Eisendraht und Gussstahl bei hohen Temperaturen, wie z. B. hier am Knick der Curven, sich nur um einige Procente unterscheiden, während bekanntlich bei Zimmertemperatur der Widerstand im Allgemeinen um so größer, je härter die Eisensorte ist.«

Nach den Beobachtungen von Norris (1876) ist die Belastung der Eisendrähte zur Wahrnehmung der Umwandlungserscheinungen durchaus unnöthig und wirkt nur störend. Er unterscheidet (bei Stahldraht) zwei verschiedene Ausdehnungen beim Erkalten und entsprechende Contraktionen beim Erwärmen, eine permanente und eine temporäre. Die erstere hält er für eine Folge der Trennung von Eisen und Kohlenstoff beim Erkalten, beziehungsweise Wiedervereinigung derselben beim Erhitzen, wofür aber keine Analogie bekannt ist.

Wird ein gewöhnlicher Stahldraht zum ersten Male erhitzt, so sind die Stöße (plötzliche Längenänderungen) schwächer und treten später ein, als wenn er zum zweiten Male erhitzt wird***).

Heim (1885) findet ebenfalls, dass die anormale Ausdehnung des Eisens vom Kohlenstoffgehalt abhängt.

Pionchon (1886) bestimmte eingehend die spezifische Wärme des Eisens bei verschiedenen Temperaturen und fand, dass, während zur Erhöhung der Temperatur von 666,7° bis 710,5°, also um 44°, die Wärmemenge 13,2 erforderlich ist, bei Temperaturen unterhalb 660° dieselbe Wärmemenge genügt, eine Temperaturerhöhung von 80° bis 100° zu erzeugen. Die Umwandlungswärme des Eisens beträgt diesen Versuchen zufolge 5,3 Cal. Zwischen 723° und 1000° ist die spezifische Wärme des Eisens nahezu doppelt so groß wie unterhalb der Umwandlungstemperatur.

Nach Le Chatelier (1886) zeigt Eisen einen Umwandlungspunkt

---

*) Da Kobalt bei Weißgluth und Nickel bei etwa 400° ähnliches Verhalten zeigen, vermuthet Becquerel auch bei diesen eine andere Modifikation.

**) Nickel zeigte ganz dieselbe Erscheinung.

***) Siehe auch H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **9**, (1), 67, 1887.

bei 700° und einen zweiten zwischen den Verdampfungspunkten von Silber und Gold.

Von einer eigenthümlichen Strukturänderung bei geglühten Eisendrähten (bis zu 0,9 mm Dicke) berichtet Warburg (1879). Die Drähte wurden, um sie gerade zu strecken, an freier Luft oder in Wasserstoff durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Wurde einem solchen Drahte Torsion ertheilt, so erstreckte sich die Torsion nicht wie bei anderen in gleicher Weise behandelten Drähten gleichmäßig über die ganze Länge, sondern beschränkte sich gewöhnlich auf eine kleine Stelle des Drahtes. »Entsprechend findet man, wenn man einen nach obiger Vorschrift behandelten Eisendraht in eine Kreisform zu biegen sucht, dass permanente Biegungen in Form eines ziemlich scharfen Knickes eintreten, wobei die übrigen Theile des Drahtes ganz gerade bleiben, während der permanent gebogene Kupferdraht gleichförmig gekrümmt erscheint.«

Wahrscheinlich steht mit der Existenz einer zweiten Modifikation des Eisens auch das sogenannte »Krystallinischwerden durch Erschütterungen« in Zusammenhang.

Pelouze und Frémy (1854) beobachteten, dass Gusseisen bei langsamer Erkaltung in Würfeln und Oktaedern krystallisire, und stellten ferner die Behauptung auf, dass auch Schmiedeeisen krystallisiren könne und zwar im festen Zustande, falls es häufig erschüttert werde, wie z. B. bei Lokomotivaxen, Hängebrücken u. s. w.

Kalischer (1882) macht darauf aufmerksam, dass sich durch Aetzen nachweisen lässt, dass das geschmiedete Eisen von fadiger und sehniger Textur bereits krystallinische Struktur besitzt, also sie nicht durch Erschütterungen erlangen kann. Dieser Einwand ist sehr richtig, insofern er sich auf die Ausdrucksweise bezieht. Die Sache selbst wird dadurch aber nicht berührt, denn das Auftreten der sichtbar krystallinischen Struktur kann recht wohl durch den Uebergang in eine andere Modifikation bedingt sein, welcher durch die Erschütterungen begünstigt wird, wie ja auch z. B. die Umwandlung von gelbem Quecksilberjodid in rothes durch Drücken und Ritzen befördert wird.

Lewis Thompson ließ auf einen Barren schwedischen Eisens sechs Wochen hindurch continuirlich 32 Hammerschläge pro Minute ausführen und fand in der That eine Aenderung der Festigkeit. Während ein solcher Barren zuvor bei Belastung mit 163,4 kg nur gebogen wurde, zerbrach er nachher schon bei Belastung mit 113,4 kg, falls die Schläge in der Längsrichtung stattgefunden hatten.

Figuier wollte bemerkt haben, dass ein Nagel in Paris in Folge des vielen Wagengerassels viel weniger lange hält, als in einer unbelebten Vorstadt.

Armstrong und Kuhlmann haben in vielen Fällen ein Brüchigwerden von Dampfkesselblech in Folge der Erschütterungen beim Sieden des Wassers beobachtet.

v. Burg (1851) brachte eiserne Lokomotivaxen mit dem Dreischlag einer Mühle in Verbindung, wodurch sie zahlreichen Torsionen ausgesetzt wurden. Nach etwa zwei Millionen Torsionen erwies sich beim Durchbrechen die Stelle, welche am stärksten tordirt gewesen war, krystallinisch, die benachbarten Stellen hatten körniges Gefüge, während die entfernteren die ursprüngliche sehnige Textur bewahrt hatten.

Augustin (1849) beobachtete, dass Gewehrläufe, die häufig in Gebrauch gewesen waren, eine krystallinische Struktur angenommen hatten, und zwar soll ein Stück deutlich hexaedrische Spaltflächen auf dem Bruche gezeigt haben.

Spangenberg (1877) setzte Eisenstäbe durch geeignete Maschinen häufigen Kraftwirkungen (Stoß, Zug, Torsion etc.) aus. Es bestätigte sich, dass Druck krystallinisches Gefüge hervorruft, Zug dagegen soll dieses wieder aufheben (!).

Morin machte darauf aufmerksam, dass nicht allein Erschütterungen, sondern auch die Temperatur von grossem Einfluss sei. In einem strengen Winter wurden mehr Brüche von Eisenbahnschienen beobachtet als gewöhnlich, und während des russischen Feldzuges 1812 sollen die Kanoniere beobachtet haben, dass die Geschützrohre bei strenger Kälte an Festigkeit ebenfalls bedeutend einbüßen.

Armstrong glaubte die Krystallisation des Eisens durch geringen Zusatz von Nickel verhindern zu können. Ein derartig hergestellter Stab hatte, nachdem man sechs Wochen lang pro Minute drei Schläge auf ihn ausgeführt hatte, nur wenig von seiner Festigkeit verloren, während ein ähnlich behandelter Stab von reinem Eisen in drei Stücke zerbrach, als er zufällig zu Boden fiel. v. Mayrhofer glaubt, dass schon durch geringen Kohlenstoffgehalt das Bestreben des Eisens in Würfeln zu krystallisiren gehindert werde, da kohlenstoffhaltiges Eisen Neigung besitzt, in Rhomboedern zu krystallisiren.

Nach Caron wären alle Angaben über das Krystallinischwerden des Eisens durch Erschütterungen oder durch starke Abkühlung irrthümlich, denn nach seinen Beobachtungen sei die krystallinische Struktur nach dem Durchbrechen nur bei solchem Eisen zu bemerken, welches dieselbe schon vor der Einwirkung der Erschütterungen gehabt habe, d. h. bei sogenanntem verbrannten Eisen*).

*) Eisen wird »verbrannt«, d. h. krystallinisch, wenn es bis zur saftigen Schweißhitze angewärmt und dann ohne Bearbeitung mit dem Hammer an der Luft abgekühlt wird. Der Ausdruck »verbrannt« ist insofern unberechtigt, als Sauerstoff nicht nöthig ist, um diesen Zustand hervorzurufen; Caron konnte ihn ebenso gut erhalten, wenn das Eisen in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde.

c) Rückblick.

Wie eingangs erwähnt, glaubte man früher die wesentlichsten Ursachen der Bildung verschiedener Modifikationen einer Substanz in der chemischen Beschaffenheit der Lösungen, aus welchen die Substanz zur Ausscheidung gebracht wurde, suchen zu müssen und es mag auch dahingestellt bleiben, ob vielleicht in einzelnen Fällen solche Momente in Betracht kommen. Die in Obigem beschriebenen (ausgewählten) Fälle allotroper Modifikationen haben aber, wie man sieht, alle miteinander das gemein, dass die Existenz jeder Modifikation in erster Linie nicht durch die Art der Herstellung, sondern einzig durch die Temperatur und, wie in einzelnen Fällen nachgewiesen wurde, durch den Druck bedingt ist.

Bei den enantiotropen Körpern existirt eine bestimmte (normale) Umwandlungstemperatur derart, dass, wenn die beiden Modifikationen in Berührung sind, bei Erwärmung über diese Temperatur sich die Grenzfläche im einen Sinne verschiebt, bei Abkühlung unter dieselbe im andern Sinne. Von den beiden Modifikationen ist also, je nachdem die Temperatur unter oder über der Umwandlungstemperatur liegt, die eine oder die andere die stabile. Die Umwandlung über der Umwandlungstemperatur ist von Wärmebindung, die andere von Wärmeentbindung begleitet. Sind die beiden Modifikationen nicht in Berührung, so kann die Umwandlungstemperatur sowohl im einen Sinne wie im andern überschritten werden, es ist sowohl Ueberkühlung wie auch Ueberhitzung möglich, doch letztere meist nur in geringem Maße; schließlich tritt spontane Umwandlung in die bei der betreffenden Temperatur stabile Modifikation ein. Erfolgt die Umwandlung bei einer Temperatur, die nur sehr wenig unter der Umwandlungstemperatur liegt, so ist die Geschwindigkeit der Umwandlung nur sehr klein. Sinkt die Temperatur, so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch größer, doch nicht proportional der Ueberkühlung, denn bald erreicht sie ein Maximum, so dass bei noch weiter schreitender Abkühlung wieder Abnahme eintritt und sich der Werth der Umwandlungsgeschwindigkeit langsam der Null nähert. Die Temperatur, bei welcher wirklich dieser Werth erreicht wird, möge die Indifferenztemperatur heißen.

Steigt die Temperatur über die Indifferenztemperatur, so nimmt entsprechend die Umwandlungsgeschwindigkeit zu bis zu einem Maximum, nimmt dann wieder rasch ab, um bei der Umwandlungstemperatur aufs Neue den Werth Null anzunehmen. Bei Erwärmung darüber hinaus wird sie negativ, d. h. die Umwandlung schreitet im entgegengesetzten Sinne fort, erst langsam, dann rascher bis zur Erreichung der Grenze der Ueberhitzung. Ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei Ueberhitzung, entsprechend dem bei Ueberkühlung, tritt nicht ein.

Hat eine Substanz (wie z. B. salpetersaures Ammoniak) mehrere Modifikationen, so kann die Ueberkühlung oder Ueberhitzung unter günstigen Bedingungen bis über die Umwandlungstemperatur der nächsten Modifikation gesteigert werden. Tritt dann die Umwandlung ein, so wird diejenige Modifikation, deren Temperaturgebiet überschritten ist, übersprungen und es tritt unmittelbar Umwandlung in die nächste Modifikation ein.

Wie schon früher bemerkt, hat bereits Frankenheim gewisse Vermuthungen über die Existenz einer Umwandlungstemperatur gehabt, doch war das ihm zu Gebote stehende Beobachtungsmaterial nicht ausreichend zu einer klaren Uebersicht über diese Verhältnisse. Die von ihm aufgestellten Gesetze sind nur Uebertragungen vereinzelter bei Salpeter, Schwefel und Quecksilberjodid gemachten Beobachtungen auf das ganze Gebiet der isomeren Körper. Da nun alle die zahllosen Fälle von Isomerie, welche die neuere Chemie zu Tage förderte, im Widerspruche mit diesen unberechtigten Verallgemeinerungen von Frankenheim standen, so legte man auf seine Sätze gar kein Gewicht und überging sie mit Stillschweigen. Um eine Vergleichung derselben mit den oben aufgestellten zu ermöglichen, bringe ich sie nachfolgend in buchstäblicher Wiedergabe zum Abdruck.

»Die isomeren Substanzen sind in jeder Beziehung als selbständige Stoffe anzusehen, die bloß in mehreren, von der elementaren Zusammensetzung abhängigen Eigenschaften mit einander verwandt sind. Jeder dieser Körper hat die gewöhnlichen Aggregatzustände, von denen die gasförmigen, deren man bei den Kohlenwasserstoffen mehrere beobachten kann, in der Regel verschiedene in dem Verhältnis einfacher Zahlen stehende spezifische Gewichte haben.

»Bei den festen und flüssigen beträgt der Unterschied der spezifischen Gewichte etwa $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Ganzen, selten mehr. Sie lösen sich in Flüssigkeiten in ungleichen Verhältnissen auf und scheiden in der Regel durch Abdampfung oder Abkühlung unverändert aus. Sie haben verschiedene Wärmecapacitäten und entwickeln oder absorbiren bei ihren Verbindungen mit anderen Stoffen, wenn sich dadurch dasselbe Produkt bildet, ungleiche Mengen Wärme.

»Die Bedingungen, unter denen die Umwandlung stattfindet, haben im Allgemeinen große Aehnlichkeit mit denen beim Frieren und Schmelzen. Es ist bekannt, dass ein fester Körper seine Schmelztemperatur niemals überschreiten kann, dass er aber im flüssigen Zustande sich unterhalb dieser Grenze nicht nur erhalten, sondern auch bilden kann.

»Aehnliches ist auch bei der Allotropie. Für jedes Isomere, z. B. M_α, giebt es eine Grenztemperatur, die t_α sein mag, die es nicht überschreiten kann. Bis auf diese erwärmt, geht es sogleich in ein anderes, etwa

M_β, über. Dieses hat wiederum eine Grenztemperatur t_β, über die hinaus es nicht bestehen kann. Aber unterhalb der oberen Grenze von M_α kann M_β, wenn es einmal gebildet ist, sich nicht nur erhalten, sondern es entsteht auch, fest, flüssig und vermuthlich auch als Gas, theils aus chemischen Verbindungen, theils aus Auflösungen. Wenn also ein Körper drei allotropische Isomere hat, so können in Temperaturen unterhalb t_α alle drei bestehen, zwischen t_α und t_β ihrer zwei und oberhalb t_β nur einer.

»Indessen ist ein Isomeres, etwa M_β, unterhalb seiner unteren Grenztemperatur t_α in einem labilen Zustande, indem es unter gewissen Bedingungen in M_α, die bei dieser Temperatur stabile Form, überzugehen strebt.

»Diese bestehen beim Erstarren einer überschmolzenen oder übersättigten Flüssigkeit in der Berührung mit einem noch nicht von ihr benetzten Körper, der alsdann, je nach seiner Beschaffenheit, mehr oder weniger entscheidend wirkt. Am wirksamsten ist die Berührung mit einem Krystall des festen Körpers selbst, welcher auch nicht die kleinste Ueberschmelzung in dem berührten Theile duldet.

»Bei der Allotropie ist die Berührung der labilen Form M_β mit der bei der Temperatur der Beobachtung normalen M_α ebenfalls das sicherste Mittel, die Umwandlung zu bewirken, die dann natürlich stetig fortschreitet und erst mit der Vollendung derselben aufhört. Aber sie tritt auch, wie das Erstarren eines überschmolzenen Körpers, durch Erschütterung und andere Umstände ein, die um so entscheidender zu sein pflegen, je weiter sich M_β unterhalb der Grenztemperatur t_α abgekühlt hat.

»Sobald die Umwandlung beginnt, treten auch hier Erscheinungen der latenten Wärme ein. Die Temperatur, die in dem sich abkühlenden Körper M_β regelmäßig sank, wird, sobald der Process bei der Grenztemperatur t_α selbst stattfindet, stationär, oder wenn er unterhalb derselben anfing, steigt sie zuweilen auf t_α und bleibt hier stehen, bis die Umwandlung vollendet ist, und beginnt dann erst von Neuem zu sinken.

»Indessen ist der Fortgang selten so einfach. Die Umwandlung beginnt oft so tief unterhalb der Grenztemperatur t_α, dass die dabei frei werdende Wärme nicht hinreicht, den Körper bis auf t_α zu erwärmen, oder was noch gewöhnlicher ist, die Umwandlung schreitet so langsam durch die Masse fort, dass die entwickelte Wärme nicht einmal im Stande ist, den Verlusten, die der Körper durch die gewöhnliche Ausstrahlung und Ableitung erleidet, zu begegnen, und die Umwandlung schreitet unter steter Abkühlung fort, ohne einen wahrnehmbaren Einfluss auf die Temperatur auszuüben.

»Die Erscheinungen bei der Umwandlung allotropischer Körper hängen also vornehmlich von der Geschwindigkeit derselben ab; aber diese

ist hauptsächlich eine Funktion der Temperatur. Je höher diese ist, desto rascher schreitet diese, wie jede andere Thätigkeit der Molekularkräfte fort, sobald sie einmal eingetreten ist. Aber andererseits wird der labile Zustand eines Körpers M_β um so leichter aufgehoben, je weiter er sich von der Grenztemperatur entfernt hat. Die Umwandlung tritt also um so leichter ein, je niedriger die Temperatur ist, und schreitet um so rascher fort, je höher sie innerhalb gewisser Grenzen ist. Daher die seltsame Erscheinung, dass z. B. beim Schwefel, wo die Grenztemperatur von S_α und S_β etwa 110° ist, sich S_β um so rascher in S_α umsetzt, je höher die Temperatur ist, am stärksten, wenn sie 110° sehr nahe steht, dass aber bei 110° selbst sich alles wiederum in S_β zurückverwandelt.

»Der kleinste Temperaturwechsel kann daher in diesem Falle die größten Veränderungen in der Bildung der Körper hervorbringen. Das durch die Umwandlung bei 110° entstandene S_β kann nun in niedriger Temperatur sehr leicht unverändert bleiben, aber je niedriger sie geworden ist, desto leichter tritt eine Umwandlung in S_α ein, und diese, die bei der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes sich fast augenblicklich über einen mehrere Linien großen Raum verbreitet, bedarf bei einer etwas niedrigeren Temperatur mehrere Minuten, und wenn S_β erstarrt und abgekühlt ist, so können Jahre darüber hingehen, ehe ein wenige Gramme wiegendes Stück sich gänzlich in das bei dieser Temperatur normale S_α umgesetzt hat. . . . .

»Bei dem härteren Kalkspathe, wo die Grenztemperatur der Glühhitze, d. h. etwa 600° C. nahe ist, wird die Umgestaltung in gewöhnlicher Temperatur fast nur bei Auflösungen beobachtet. Bei der Kieselerde, deren Grenztemperatur in den stärksten Hitzegraden liegt, die man künstlich hervorbringen kann, ist die Wirkung in gewöhnlicher Temperatur völlig unmerklich, und es bedarf einer schon starken Wärme, ehe die Umwandlung bemerklich wird.«

Wie schon bemerkt, sind diese Ausführungen Frankenheim's in mancher Hinsicht nicht correkt, und um zu zeigen, wo daran Verbesserungen zu machen sind, gehe ich sie im Einzelnen durch.

Zunächst ist unrichtig, dass eine enantiotrope Modifikation ein selbständiger Körper mit eigenem flüssigen und gasförmigen Zustande sei. Trotz der relativ großen Menge von Körpern mit enantiotropen Modifikationen ist noch in keinem einzigen Falle eine Verschiedenheit der Schmelzflüsse, viel weniger noch der aus beiden festen Modifikationen zu erhaltenden dampf- oder gasförmigen Stoffe nachgewiesen. Es ist dies nur der Fall bei chemisch isomeren Körpern, ja man könnte hierauf sogar geradezu ein Verfahren gründen, enantiotrope und chemisch isomere Körper von einander zu unterscheiden, wenn es nicht chemisch

isomere Körper gäbe, die sich im flüssigen Zustande in einander umwandeln können. In der Mehrzahl der Fälle von Enantiotropie ist es außerdem unmöglich, beide Modifikationen bis zum Schmelzen zu erhitzen, vielmehr findet gewöhnlich schon zuvor Umwandlung der einen in die andere Modifikation statt.

Es ist ebenso unrichtig, dass sich zwei Modifikationen aus Lösungen im Allgemeinen ungeändert ausscheiden. Das Krystallisationsprodukt einer Lösung richtet sich in erster Linie nach der Temperatur, eventuell auch nach der Schnelligkeit der Temperaturänderung, weit weniger darnach, ob die eine oder andere Modifikation aufgelöst worden war.

Der Satz, dass für jede Modifikation eine Grenztemperatur existire, über welche hinaus sie nicht erhitzt werden kann, ohne dass sie sich in eine andere umwandelte, ist in dieser strengen Form gleichfalls unhaltbar. Bei sämmtlichen monotropen Körpern, welche unten näher beschrieben werden, ist die Existenz einer solchen bestimmten Grenztemperatur nicht nachgewiesen. Die meisten wandeln sich zwar bereits vor dem Schmelzen um, doch nicht bei Erreichung einer bestimmten Grenztemperatur, sondern je nach den zufälligen Umständen, namentlich auch je nach der Dauer des Erhitzens bei sehr wechselnden Temperaturen.

Unter den enantiotropen Körpern ist gerade derjenige, den Frankenheim in erster Linie nennt, der Schwefel, das beste Beispiel dafür, dass Frankenheim's Grenztemperatur überschritten werden kann. Sowohl rhombischer wie monosymmetrischer Schwefel lassen sich bei gehöriger Vorsicht bis zum Schmelzen erhitzen, obschon die Umwandlungstemperatur, welche Frankenheim = 110° fand, die aber nach den genaueren Bestimmungen von Th. Reicher 95,6° beträgt, wesentlich tiefer als die beiden Schmelzpunkte (120° [monosymmetrische Modifikation] und 114,5° [rhombische Modifikation] nach Brodie) liegt.

Die Umwandlungstemperatur wird nach meinen Beobachtungen nur dann nicht überschritten, wenn die beiden Modifikationen sich unmittelbar berühren (oder wenn sie nebeneinander in der gleichen Lösung liegen, da, wenn die Temperatur die Umwandlungstemperatur im einen oder andern Sinne überschreitet, das Löslichkeitsverhältnis der beiden Modifikationen sich umkehrt, während sie bei der Umwandlungstemperatur gleiche Löslichkeit besaßen).

Dass eine unter die Umwandlungstemperatur abgekühlte Modifikation sich in einem labilen Gleichgewichtszustande befindet und durch geringe äußere Einflüsse zur Umwandlung veranlasst werden kann, ist zwar richtig, doch lässt sich nicht behaupten, dass die Wahrscheinlichkeit der freiwilligen Umwandlung in gleichem Maße zunimmt, als die Temperatur unter den Umwandlungspunkt heruntersinkt, ebenso wenig

wie, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit um so größer sei, je höher die Temperatur. Es wird im Gegentheil, wie schon oben dargelegt, in geringer Tiefe unter der Umwandlungstemperatur ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht. Sinkt die Temperatur noch tiefer, so wird das Bestreben zur Umwandlung wieder geringer und hört schließlich ganz auf. Daher kommt es, dass manche Modifikationen bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in Berührung, unbegrenzt lange Zeit neben einander liegen können, obschon die Umwandlungstemperatur sehr hoch liegt. In solchem Falle erfolgt dann die Umwandlung erst beim Erwärmen und wird immer rascher und rascher, bis endlich der Punkt der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit erreicht wird. Erhitzt man dann noch weiter, so verlangsamt sich die Umwandlung wieder und kommt endlich bei der Umwandlungstemperatur selbst zum Stillstand. Beim Erhitzen über dieselbe hinaus wird die Umwandlung rückgängig. Dass auch jenseits der Umwandlungstemperatur ein Punkt maximaler Umwandlungsgeschwindigkeit (für die rückgängige Umwandlung) liege, erscheint höchst unwahrscheinlich. Alle Beobachtungen weisen darauf hin, dass beim Ueberschreiten der Umwandlungstemperatur, wie auch zu erwarten, die Umwandlungsgeschwindigkeit stetig mit steigender Temperatur zunimmt. Schon aus diesem Grunde ist es überhaupt nicht möglich, eine Modifikation erheblich weit über ihre Umwandlungstemperatur zu erhitzen.

Von großem Interesse sind die Betrachtungen, welche van t'Hoff auf Grund der Sätze der mechanischen Wärmetheorie an das Verhalten der Körper bei den verschiedenen, verschiedenen Drucken entsprechenden Umwandlungstemperaturen geknüpft hat. Er zieht nicht die Geschwindigkeit, sondern das Vermögen, Arbeit zu leisten, in Betracht. Ist die herrschende Temperatur (τ_2) gerade gleich der Umwandlungstemperatur (τ_1) für den Druck Null, so ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, gleich Null; erhöht oder erniedrigt man die Temperatur, so steigt die Arbeitsfähigkeit ganz streng proportional der Temperaturerhöhung nach dem bekannten Satze, dass $L = \frac{Q}{A}\left(\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1}\right)$, der für jeden umkehrbaren Carnot'schen Kreisprocess gilt, also auch für einen solchen, den man z. B. mit salpetersaurem Ammoniak oder Schwefel als arbeitender Substanz ausführen kann. Bezüglich des Näheren sei auf die schönen Darlegungen*) van t'Hoff's selbst verwiesen, welche durch die Klarheit und Einfachheit der Sprache und namentlich auch durch die Anschaulichkeit der Beweisführung weite Kreise für dieses Thema interessirt haben.

Eine labile Modifikation gestattet, wie wir gesehen haben, ein beträchtliches Maß von Ueberkühlung, die mit Sicherheit erst dadurch

*) Etudes de Dynamique chimique. Amsterdam, Fr. Müller & Co., 1884.

aufgehoben wird, dass man die Substanz mit einem Krystall der stabilen Modifikation in Berührung bringt. Manche labile Modifikationen können, wenn ein solcher Eingriff nicht erfolgt, beliebig lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden, andere dagegen wandeln sich früher oder später sicher ganz von selbst, spontan um, ohne Hinzutreten irgend einer äußeren Ursache.

Diese Zustandsänderung, die nach einer gewissen Zeit sich explosionsartig, plötzlich vollzieht, hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der plötzlichen Auslösung des Schlagwerkes einer Uhr, wenn eine Stunde abgelaufen ist. Bei dem Uhrwerk sind zwei wesentlich verschiedene Vorgänge zu unterscheiden, von denen der erste ein stetig verlaufender Bewegungszustand ist, der schließlich die Auslösung besorgt, während bei dem zweiten Vorgang, dem Ablaufen des Schlagwerks, plötzlich neue Kräfte ins Spiel kommen, die nach anderer Art wirken wie die ersteren.

Sollten auch die spontanen Umwandlungen durch einen uns unsichtbaren Bewegungsvorgang im Innern der Körper ausgelöst werden? Jedenfalls muss eine Ursache existiren und eine andere lässt sich wohl kaum denken.

8. Monotropie.

Die charakteristische Eigenthümlichkeit enantiotroper Modifikationen besteht in der Umkehrbarkeit des Umwandlungsvorganges bei der normalen Umwandlungstemperatur. Je nachdem Wärme zugeführt oder entzogen wird, kann die Modifikation A in die Modifikation B oder B in A übergehen.

Ganz wesentlich verschieden hiervon verhalten sich die monotropen Modifikationen. Erinnern die enantiotropen Körper z. B. an die Aufnahme und Abgabe von Krystallwasser bei einer bestimmten Dissociationstemperatur, so sind die monotropen Processe das Analogon der nur einseitig verlaufenden chemischen Processe, z. B. der Neutralisation einer Säure oder der Explosion von Schießpulver, denn die Umwandlung ist nicht umkehrbar, irreversibel.

Bei dieser Klasse von Körpern existirt also eine im festen Zustande stets stabile und eine stets labile Modifikation, von welchen sich unter allen Umständen nur die letztere in die erstere umwandelt und zwar unter Freiwerden von Wärme. Unterhalb einer gewissen Indifferenztemperatur verhalten sich beide Modifikationen völlig gleichgültig gegen einander, auch bei inniger Berührung. Erwärmt man über diese Indifferenztemperatur, so schreitet die Umwandlung, falls beide Modifikationen in Contakt sind, um so rascher weiter, je mehr man erhitzt,

bis schließlich Schmelzen eintritt, wobei dann die labile Modifikation früher schmilzt als die stabile. Letztere hat also stets den höheren Schmelzpunkt.

Erhitzt man die labile Modifikation isolirt über die Indifferenztemperatur, so tritt die Umwandlung im Allgemeinen nicht sofort ein, sondern es ist eine gewisse Ueberhitzung möglich, die in den meisten Fällen bis zum Schmelzen getrieben werden kann. Durch Ritzen oder Erschütterungen kann zuweilen dieser Ueberhitzungszustand aufgehoben, d. h. die Umwandlung eingeleitet werden.

Da auch bei der ersten Klasse eine Ueberhitzung bis zum Schmelzen möglich ist, wobei dann die labile Modifikation zuerst schmilzt, d. h. den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, so könnte man vermuthen, dass der Unterschied beider Klassen nicht prinzipiell sei, sondern dass in die zweite Klasse solche Körper gehören, deren Umwandlungstemperatur jenseits des Schmelzpunktes liegt. Als Prüfstein könnte dienen, dass in diesem und jenem Falle eine Temperatur maximaler Umwandlungsgeschwindigkeit vor dem Schmelzen erreicht werden müsste und dass es durch Anwendung von Druck unter Umständen gelingen müsste, die Umwandlungstemperatur zu erniedrigen, während gleichzeitig die Schmelztemperatur steigt, so dass schließlich die Umwandlungstemperatur künstlich unter die Schmelztemperatur erniedrigt, also der Körper aus der zweiten in die erste Klasse versetzt würde. Versuche in dieser Richtung liegen bis jetzt nicht vor.

1) Orthoquecksilberditolyl.

Es dürfte kaum ein Präparat geben, welches die nicht umkehrbare Umwandlung schöner zeigt, als dieses. Schmilzt man eine kleine Quantität desselben auf einem Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas und legt nun das Präparat mit dem Deckglas nach unten auf Quecksilber, so dass sehr rasche Abkühlung eintritt, so erstarrt es gänzlich zu centralfaserigen Büscheln der nadelförmigen labilen Modifikation (Tafel II). Erwärmt man nun wieder, so erscheinen da und dort trübe Flecke, welche sich rasch ausbreiten, um so rascher, je mehr man erhitzt: die Stellen, an welchen Umwandlung in die stabile, oktaederähnliche Modifikation stattfindet. Bei weiter gesteigerter Temperatur schmilzt schließlich die nadelförmige Modifikation, während die stabile zunächst ungestört weiter wächst und erst bei noch höherer Temperatur ihr Wachsthum verlangsamt, einstellt und dann ebenfalls schmilzt. (O. L. 1885.)

Bei dem auf Tafel II dargestellten Präparate ist eine Stelle auf der rechten Seite bis zum Schmelzen erhitzt. Man sieht von oben her die Krystalle der stabilen Modifikation in den Schmelzfluss hineinwachsen, während von unten her an einer bereits wieder sich abkühlenden Stelle

die feinen Nadeln der labilen Modifikation in die flüssige Masse hineinwachsen. Zum Theil (auf der linken Seite) wachsen die oberen stabilen Krystalle auch in die noch ungeschmolzenen labilen hinein, indess nicht durchsichtig wie im Schmelzfluss, sondern bräunlich getrübt. Rechts und links unten auf der Tafel sind ebenfalls theils durchsichtige, theils bräunlich gefärbte stabile Krystalle zu sehen. Soweit sie durchsichtig sind, waren sie im Schmelzfluss gewachsen und die braune Zone entstand erst, als sie beim Fortwachsen auf die labilen Krystalle auftrafen und in diese hineinwuchsen. Die bräunlichen Flecke mit rhombischem Umriss zeigen, dass auch beim Fortwachsen in fester Masse noch einigermaßen die Krystallform zur Geltung kommt, wenigstens bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes, wo sich in den Fugen zwischen den Krystallen bereits etwas Flüssigkeit findet.

2) Schwefel.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über die Umwandlungstemperatur des Schwefels machte ich die Beobachtung, dass derselbe außer in den bekannten monosymmetrischen und rhombischen Krystallen noch in einer dritten, bis dahin unbekannten krystallisirten Modifikation auftreten kann. In meiner ersten Abhandlung (1877) findet sich darüber folgende Bemerkung:

»Wird stark erhitzter geschmolzener Schwefel rasch abgekühlt, so erhält man die bekannte zähflüssige Modifikation. Mit der Zeit bilden sich nun in der Masse zweierlei Krystalle: eigenthümlich gekrümmte einer noch unbekannten Modifikation und mehr sphärolithisch ausgebildete der monosymmetrischen. Bei Berührung gehen erstere rasch in letztere über. Beim Erwärmen verschwinden sie zuerst, besitzen also jedenfalls den niedrigeren Schmelzpunkt. Bringt man auch rhombischen Schwefel in Berührung mit der zähflüssigen Masse, so wächst auch dieser weiter in Form von fein verästelten und gekrümmten Krystallskeletten, indess sind seine Formen wohl zu unterscheiden von den eben erwähnten labilen, namentlich wenn man schwach erwärmt, wodurch sie zu schönen Pyramidengruppen anwachsen, während die andern sich zu kleinen blätterartigen Krystallen ausbilden.«

Die Existenz einer neuen Modifikation des Schwefels, welche wohl unzweifelhaft mit der von mir gefundenen identisch ist, wurde später von Gernez (1884) bestätigt. Bei Beobachtungen über die Wachsthumsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen des Schwefels fand er nämlich eine krystallinische Modifikation, deren Wachsthumsgeschwindigkeit sowohl von der der prismatischen, wie der oktaedrischen verschieden war. Die Krystalle hatten die Form von langen, perlmutterartig glänzenden Stäbchen. Sie wurden aus überschmolzenem Schwefel erhalten

bei Erregung der Krystallisation durch einen Glasfaden, einen Platindraht oder auch durch gelinde Abkühlung an einem Punkte. Bei Berührung der Krystalle mit einem rhombischen Krystall wandelten sie sich in die rhombische Modifikation um.

3) Stearin.

Bereits Duffy (1854) entdeckte, dass dasselbe in zwei Modifikationen existire. Nach den Untersuchungen von Heintz (1854) erstarrt das Stearin, bis über 71,6° erhitzt und dann rasch abgekühlt, in einer bei 55° schmelzenden Modifikation. Wird es dagegen längere Zeit auf einer Temperatur von 56°—70° gehalten, so erstarrt es zu einer bei 71,6° schmelzenden Modifikation.

Nach den Untersuchungen von Kopp (1855) geht bei 50° die erste Modifikation unter Contraktion um 2,25 % in die zweite über.

4) Benzophenon.

Zincke (1871) erhielt durch Oxydation des Diphenylmethans einen dem Benzophenon gleich zusammengesetzten Körper, welchen er anfänglich, seiner abweichenden Eigenschaften halber, für einen dazu chemisch isomeren Körper hielt, bei näherer Untersuchung aber als damit identisch erkannte. »Die erhaltenen Krystalle waren dem Anscheine nach monokline Prismen; übrigens besaßen sie große Aehnlichkeit mit Krystallen von Natriumnitrat oder mit Spaltungsstücken von Doppelspath.« ....

»Die Bildung eines solchen Körpers aus dem Diphenylmethan, über dessen Constitution kein Zweifel sein konnte, musste natürlich in hohem Grade mein Interesse erregen, da die Theorie die Existenz eines zweiten Benzophenons nicht zulässt. Wäre es nun auch leicht gewesen, andere, der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$ entsprechende Strukturformeln aufzustellen, wie z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4}_{O} \quad \text{oder} \quad \underbrace{C_6H_4 - CH - C_6H_5}_{O},$$

so würden doch dergleichen Formeln nicht die geringste innere Wahrscheinlichkeit gehabt haben; auch hätte man sie außerdem noch auf die Oxydationsprodukte des homologen Kohlenwasserstoffes, des Benzyltoluols ausdehnen müssen, was völlig unzulässig schien. Es blieb daher, da an einen Irrthum in Betreff der Angaben über das gewöhnliche Benzophenon nicht gedacht werden konnte, nur übrig, physikalische Isomerie bei chemischer Identität anzunehmen und in dieser Richtung den Körper mit dem gewöhnlichen Benzophenon zu vergleichen.«

Zincke benutzte nun die hoch siedenden Theile des Methylphenylketons zur Darstellung des Benzophenons. Obschon hier mit Bestimmtheit Benzophenon erwartet werden konnte, entstand doch derselbe Körper wie aus Diphenylmethan.

»Jetzt wurde aus benzoesaurem Kalk Benzophenon dargestellt; schon bei der zweiten Rektifikation erstarrte das bei 300° siedende in der Vorlage zu prismatischen Krystallen, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Benzophenons besaßen, so dass faktisch die Existenz zweier Benzophenone erwiesen schien. Inzwischen war jedoch mit dem Oxydationsprodukt des Diphenylmethans eine Umwandlung vor sich gegangen: die meisten Krystalle waren milchig und trübe geworden und zeigten jetzt das Verhalten des gewöhnlichen Benzophenons. Die noch nicht veränderten Krystalle erlitten dieselbe Umänderung beim Berühren oder gelinden Erwärmen. Das Destillat aus Methylphenylketon war dagegen noch unverändert, es ließ sich bei 26° schmelzen und gab nach dem Hineinwerfen eines Krystalls die schon erwähnten Erscheinungen« (d. h. es bildeten sich die großen kalkspathartigen Krystalle).

5) β-Bibrompropionsäure.

Tollens und Münder (1871) hatten diesen Körper in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten. Später beobachtete Tollens (1875) eine direkte Umwandlung. Es wurde auf dem Objektträger eines Mikroskops eine kleine Menge der Substanz geschmolzen und die Erstarrung durch Bestreichen mit zwei Platindrähten hervorgerufen, welche nach vorhergehendem Ausglühen beziehungsweise mit der einen und andern Modifikation berührt worden waren. Die eine bei 64° schmelzende (stabile βα-)Modifikation krystallisirt nach v. Zepharovich monosymmetrisch, tafelartig, die andere bei 51° schmelzende ebenfalls monosymmetrisch mit anderem Axenverhältnis in prismatischer Ausbildung.

»Im ersten Augenblicke zeigten sich auf dem Wege des βα-Drahtes Rhomben, auf dem des ββ-Drahtes Nadeln, beide wuchsen zu dichten strahligen Massen aus, welche sich bald berührten, worauf momentan Stillstand eintrat, doch sogleich die Krystalle der βα-Säure durch diejenigen der ββ-Säure hindurchwuchsen und langsam das Ende des Präparates erreichten, so dass von der ursprünglichen Krystallisation der ββ-Säure nur Andeutungen in den langen Strahlen der βα-Säure sichtbar blieben. Zuweilen fand eine geringe Entwicklung von Bläschen (vielleicht in den Krystallen der ββ-Säure eingeschlossener Luft) bei dieser Umwandlung von ββ in βα statt.

»Das Durchwachsen einer Krystallisation durch eine andere beim Berühren mit βα-Säure ist ein gutes Kriterium für die Anwesenheit von ββ-Säure und man braucht ein unter dem Mikroskop befindliches Objekt nur mit dem vorher ausgeglühten, dann befeuchteten und mit βα-Säure berührten Platindrahte zu überfahren oder an dem Deckglase hinzustreichen, um sogleich, von den Strichen ausgehend, die langsam fort-

schreitende Bewegung zu sehen, während ein Draht mit $\beta\beta$-Säure nichts derartiges hervorruft.

»Dem bloßen Auge erscheint Säure, welche vorher die $\beta\beta$-Form hatte und erst nachträglich in $\beta\alpha$ übergegangen ist, weißer, opaker und compakter als solche, welche nicht ihre Form geändert hat und mit einiger Uebung kann man aus dem äußern Ansehen der Röhrchen mit erstarrter Säure schon einigermaßen entnehmen, ob sie bei 64° oder bei 52° schmelzen werden.«

Bei eigenen Versuchen, welche ich mit dieser Substanz anstellte (1877), gelangte ich zu demselben Ergebnis; ich konnte nur noch hinzufügen, dass mit steigender Temperatur das Weiterwachsen der stabilen Modifikation anfangs beschleunigt, dann verzögert wurde, bis schließlich die labile Modifikation verschwand, d. h. in Folge ihres niedrigen Schmelzpunktes in den flüssigen Zustand überging. Bei der Umwandlung blieb stets eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Krystallen, wohl eine Spur vom Lösungsmittel. Die von Tollens beobachtete Vacuolenbildung dürfte wohl nur durch die Contraktion der Masse, nicht durch Luftausscheidung bedingt sein.

6) Mononitrotetrabrombenzol.

V. v. Richter (1875) beobachtete, dass diese Substanz in einer stabilen, bei 96° schmelzenden Modifikation auftreten kann, und auch in einer labilen, welche schon bei 60° schmilzt. Erstere krystallisirt in Blättchen, letztere in Nadeln. Bei Wiederholung der Versuche (O. L. 1877) fand ich dieselben bestätigt und konnte noch hinzufügen, dass die Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation ähnlich wie in anderen Fällen mit steigender Temperatur erst schneller, dann langsamer erfolgt.

7) Monochloressigsäure.

Nach den Beobachtungen von Tollens (1884) schmelzen schöne Krystalle des Körpers bei 62° bis 62,5°. Der erstarrte Schmelzfluss zeigt dann einen niedrigeren Schmelzpunkt bei 52° bis 52,5°. Wird aber in die Masse ein Krystallsplitterchen hineingebracht, so tritt eine Umwandlung ein und der Schmelzpunkt wird wieder der frühere. Die labile Modifikation tritt besonders leicht auf, wenn der Schmelzfluss vorher erheblich über 65° erhitzt war. Tollens beobachtete die Erscheinung sowohl beim Schmelzen in einem Capillarröhrchen im Wasserbad, wie auch auf dem Objektträger eines Mikroskops.

8) Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl

krystallisirt nach Lellmann (1882) aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 195° schmelzen, wird aber der Schmelzfluss rasch abge-

kühlt, so schmilzt das Erstarrungsprodukt bei erneutem Erhitzen bei 99°, die geschmolzene Masse erstarrt aber alsbald wieder und schmilzt dann erst wieder bei 195°.

9) Acetanilid.

Wurde der Schmelzfluss stark erhitzt und rasch abgekühlt, so fanden sich nach dem Erstarren zweierlei Krystalle vor, von welchen sich die einen (muthmaßlich monosymmetrischen) sehr rasch in die andern, die gewöhnlichen stabilen rhombischen Krystalle umwandelten. Die Umwandlung geschah bei Anwendung des reinen Schmelzflusses so rasch, dass ich anfänglich glaubte mich getäuscht zu haben; indess Zusatz eines Verdickungsmittels (Colophonium), welches in manchen Fällen gute Dienste leistet, verzögerte den Vorgang hinreichend, um die Richtigkeit der Beobachtung außer Zweifel zu stellen.

Bei richtiger Regulirung der Temperatur kann man leicht große Krystallbüschel der labilen Modifikation erhalten. Sobald nun ein Krystall der stabilen Modifikation mit einem Strahl eines solchen in Berührung kommt, kann man sehr deutlich sehen, dass er in diesen hineinwächst und dass die Umwandlung mit gleichmäßiger Geschwindigkeit immer weiter fortschreitet. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen verschwindet die labile Modifikation zuerst, hat also den niedrigeren Schmelzpunkt. (O. L. 1885.)

10) α-Triphenylguanidin.

Der stark erhitzte und rasch abgekühlte Schmelzfluss erstarrte amorph. Wurde derselbe einige Zeit der Ruhe überlassen und dann von Neuem erwärmt, so erfolgte Krystallisation und zwar traten zweierlei Sphärokrystalle auf. Einzelne waren sehr feinstrahlig und von einem scharfen Kreise begrenzt, andere dagegen grobstrahlig und zackig umgrenzt oder gar in getrennte Strahlen aufgelöst. Gewöhnlich setzten sich die letzteren an erstere an. Im polarisirten Lichte, zwischen gekreuzten Nicols, zeigten beide Arten das bekannte schwarze Kreuz, indess verschiedene Interferenzfarben, und zwar unter den speziellen Versuchsumständen die grobstrahligen grüne, die feinstrahligen rothe. (Taf. V*b*.) Nach Erstarrung des Schmelzflusses erschien somit das ganze Gesichtsfeld in grüne, strahlig schraffirte und von schwarzen Kreuzen durchzogene Felder eingetheilt, in welche da und dort rothe, ebenfalls schwarze Kreuze zeigende, aber feiner schraffirte Kreisscheiben eingestreut waren. Wurde nun etwas erwärmt, so sah man deutlich die rothen Scheiben wachsen und allmählich die grüne Masse aufzehren, um so rascher, je stärker erhitzt wurde. Wurde plötzlich stark erhitzt, so dass Schmelzen erfolgen musste, so verschwand die grüne Masse zuerst (wurde durch den schwarz erscheinenden Schmelzfluss ersetzt); es bestätigt sich also

auch hier die Regel, dass die labile Modifikation den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. (O. L. 1885.)

11) Metachlornitrobenzol.

Laubenheimer (1876) beobachtete, dass durch Schmelzen und Erstarrenlassen der Schmelzpunkt der Substanz von 44,2° auf 23,2°, also um 21° erniedrigt wurde. Vor dem Schmelzen krystallisirt die Substanz in prismatischen Krystallen, nachher in nadelförmigen. Die nadelförmigen Krystalle sind sehr labil, denn schon beim Drücken werden sie opak und gehen wieder in die prismatische, bei 44,2° schmelzende Modifikation über. Auch ganz von selbst erfolgt die Umlagerung etwa eine halbe Stunde nach Herstellung der nadelförmigen Modifikation.

12) Isohydrobenzoinbiacetat.

Zincke (1874) erhielt die Substanz in zwei Modifikationen, einer blättchenförmigen und einer prismatischen. Beide zeigten den gleichen Schmelzpunkt, dagegen erwies sich der Schmelzpunkt des Erstarrungsproduktes nach dem Schmelzen der einen oder andern Modifikation um 12° niedriger. Bei näherer mikroskopischer Untersuchung (1877) fand ich, dass die Identität der Schmelzpunkte beider Modifikationen nur scheinbar ist, insofern nämlich die prismatischen Krystalle überhaupt nicht unverändert bis zum Schmelzen erhitzt werden konnten, sondern zuvor in ein Aggregat von Blättchen zerfielen, welches natürlich denselben Schmelzpunkt zeigen musste, wie die schon ursprünglich blättchenförmig krystallisirte Modifikation. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Umschmelzen erklärte sich ferner durch das Entstehen einer dritten Modifikation, welche sich von selbst aus der geschmolzenen Masse bildet und in sogenannten Sphärokrystallen erscheint. Wurde an den Rand der überschmolzenen Masse ein Kryställchen der Blätterform gebracht, so wuchs auch dieses weiter bis zum Auftreffen auf die hier und da bereits entstandenen Sphärokrystalle. Bei gewöhnlicher Temperatur konnten beide unverändert nebeneinander bestehen, beim Erwärmen dagegen wuchsen die Blättchen anfangs beschleunigt, dann verzögert in die Sphärolithen hinein, bis schließlich bei allzurascher Steigerung der Temperatur die letzteren schmolzen. Es war dann nöthig, die Temperatur noch erheblich weiter zu steigern, um auch die Blättchen zum Schmelzen zu bringen. Die prismatische Form konnte nicht auf diese Weise aus dem Schmelzfluss erhalten werden. Wurde ein Kryställchen derselben in den überkühlten Schmelzfluss eingebracht, so erregte es allerdings Krystallbildung, allein die entstandenen Krystalle waren ebenfalls Blättchen.

13) Paratolylphenylketon.

van Dorp erhielt die Substanz in Form hexagonaler hemimorpher Krystalle, Zincke dagegen in monosymmetrischen *). Der Schmelzpunkt der hexagonalen Krystalle war 55°, der der andern 58°—59°. Wurden beide in Berührung gebracht, so wandelten sich die hexagonalen, also, wie stets, die niedriger schmelzenden in die monosymmetrischen um.

14) Paranitrophenol.

Die Dimorphie dieser Substanz wurde bereits von P. Groth (1870) vermuthet und auch einige Beobachtungen von Fritzsche (1857) wiesen darauf hin, doch hatte Fritzsche selbst auf Grund der Messungen von v. Kokscharow (1858), welche nahe übereinstimmende Axenverhältnisse für die erhaltenen verschiedenartigen Krystalle ergaben, Dimorphie nicht angenommen. Fritzsche hatte aus warmer wässeriger Lösung farblose Nadeln mit einer flachen Hemipyramide erhalten, dagegen aus kalter ätherischer Lösung gelbröthliche größere Prismen mit einer spitzen Hemipyramide, deren Farbe am Licht intensiver wurde. Die ersten »längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, verloren ihre Durchsichtigkeit, nahmen eine röthliche Färbung an und ließen beim Zerdrücken unter dem Mikroskop erkennen, dass sie mit Beibehaltung ihrer äußeren Form in unzählige kleine Krystalle der gefärbten Modifikation umgewandelt worden waren«. Hieraus ist klar zu ersehen, dass die farblose Modifikation die labile ist. Schmilzt man die Substanz unter Deckglas auf einem Objektträger und bringt an den Rand der farblos erstarrten Masse einen Krystall der röthlichen, aus kaltem Alkohol krystallisirten stabilen Modifikation, so wächst dieser bei vorsichtigem Erwärmen in die farblose Krystallmasse hinein. Von selbst bildet sich aus dem Schmelzfluss immer nur die labile, niedriger schmelzende Modifikation; bringt man aber einen stabilen Krystall als Krystallisationskern in den erkaltenden Schmelzfluss, so wächst er weiter und man erhält so direkt die stabile Modifikation. (O. L. 1877.)

15) Nitrometachlornitrobenzol.

Nach den Beobachtungen von Laubenheimer (1876) vermag diese Substanz in drei krystallisirten Modifikationen aufzutreten, deren Form von C. Bodewig näher untersucht wurde. Aus der überschmolzenen Masse entsteht nach einiger Zeit von selbst die bei 36° schmelzende α-Modifikation. Die bei 37° schmelzende β-Modifikation kann ebenfalls aus dem Schmelzfluss erhalten werden, wenn dieser sehr langsam, etwa in einem Bade von warmem Wasser, abgekühlt wird. Nach einiger Zeit

*) Siehe C. Bodewig, Pogg. Ann. **158**, 232.

wandeln sich ganz von selbst die α- und β-Modifikation in die bei 38,8° schmelzende γ-Modifikation um, welche auch direkt aus dem Schmelzfluss, durch Eintragen eines Kryställchens als Krystallisationskern, erhalten werden kann.

16) Diphenylnaphtylmethan.

Aus dem überkühlten Schmelzfluss krystallisirte eine labile nadelförmige Modifikation von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt als die gewöhnliche stabile. Eine direkte Umwandlung im festen Zustande konnte nicht beobachtet werden. (O. L. 1880.)

17) Pentamethylleukanilin.

Wurde die Substanz auf einem Objektträger unter Deckglas geschmolzen und rasch abgekühlt, so fanden sich zwei verschiedenartige Krystallisationen in der größtentheils amorph erstarrten Masse vor: prismatische und sphärolithische. Die letzteren wuchsen bei erneutem Erwärmen rasch weiter und zehrten die ersteren auf, sie sind somit die stabile Modifikation. Eine Differenz der Schmelzpunkte konnte nicht beobachtet werden, da sich die labile Modifikation stets noch vor dem Schmelzen in die stabile umwandelte. (O. L. 1880.)

18) Triphenylmethan.

Wird die Substanz auf einem Objektträger geschmolzen, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt, so erstarrt sie zunächst amorph. Nach einiger Zeit bilden sich Sphärokrystalle einer labilen Modifikation, hierauf anders aussehende Sphärokrystalle der stabilen. Kommen die beiden Modifikationen zur Berührung, so wächst die stabile nur sehr langsam in die labile hinein. Erst beim Erwärmen geht die Umwandlung rasch von statten, schließlich sogar so rasch, dass das Auge kaum mehr folgen kann. Wird die Temperatur noch mehr gesteigert, so schmilzt zunächst die labile Modifikation, ziemlich viel später erst die stabile. Die Temperaturdifferenz mag etwa 10°—20° betragen. (O. L. 1881.)

19) Styphninsäure.

Wird die auf einem Objektträger unter Deckglas geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so erstarrt sie zunächst in der labilen Modifikation. Ganz von selbst geht nun diese, von vielen Sprüngen durchzogene Krystallmasse allmählich in die stabile Modifikation über, doch bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam. Erwärmt man, so geht die Umwandlung rascher vor sich und schließlich so rasch, dass es nicht gelingt, die labile Modifikation unverändert bis zum Schmelzen zu erhitzen, um die Differenz der Schmelzpunkte zu constatiren. (O. L. 1881.)

20) Metadinitrobenzol.

Beim Erstarren des Schmelzflusses (besser bei Krystallisation aus Benzol) wird zuweilen neben der gewöhnlichen stabilen eine labile Modifikation erhalten. Die nadelförmigen Krystalle der letzteren wandeln sich von selbst nach kurzer Zeit (insbesondere rasch beim Erwärmen) in die stabile Form um. (O. L. 1881.)

21) Dinitrobrombenzol.

Aus dem Schmelzfluss entstehen sowohl Krystalle der labilen, wie auch der stabilen Modifikation. Kommen sie zur Berührung, so wachsen die letzteren leicht in die ersteren hinein. Beim Erwärmen schmilzt die labile Modifikation zuerst und zwar ist die Differenz der Schmelzpunkte recht beträchtlich. (O. L. 1881.)

22) Resorcin.

Geschmolzen und langsam abgekühlt erstarrte das Präparat zu langen Nadeln. Wurde indess rasch abgekühlt und war die Masse beim Schmelzen nicht allzustark erhitzt worden, so bildete sich zunächst stellenweise eine labile Modifikation von niedrigerem Schmelzpunkt, in welche später die Krystalle der stabilen hineinwuchsen. Erwärmung beförderte diese Umwandlung. (O. L. 1881.)

23) Phtalsäure.

Geschmolzen erstarrt das Präparat zum Theil zu einer sehr labilen blätterartigen Modifikation, zum Theil zu der gewöhnlichen stabilen nadelförmigen. Die Blättchen sind so sehr labil, dass sie sich nur kurze Zeit halten und dann rasch von selbst ohne äußeren Anstoß in die stabile Form übergehen. (O. L. 1881.)

Aus der Lösung in heißem Terpentinöl, welche nicht allzu concentrirt sein darf, bilden sich (beim Abkühlen) Krystalle beider Modifikationen. Die labilen lösen sich nur sehr langsam beim Heranwachsen der stabilen auf, so dass sie leicht von diesen erreicht werden. Sowie nun ein Krystall der letzteren Modifikation einen der ersteren berührt, wandelt sich dieser sofort um und zwar mit solcher Schnelligkeit, dass das Auge dem Vorgang kaum folgen kann. Manchmal erfolgt auch die Umwandlung ganz spontan, wie dies schon bei den aus dem Schmelzfluss erhaltenen Krystallen bemerkt wurde. Beim Erwärmen verschwinden die Krystalle der labilen Modifikation früher als die der andern, was auf erheblich grössere Löslichkeit der labilen Modifikation bei erhöhter Temperatur schließen lässt. (O. L. 1881.)

24) Nitroorthokresol.

Stark erhitzt und rasch abgekühlt erstarrt der Schmelzfluss zunächst zu der labilen, niedriger schmelzenden Modifikation. Allmählich wandelt

sich dieselbe spontan, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch aber beim Erwärmen, um in die stabile. (O. L. 1883.)

25) Trinitrometakresol.

Aus dem Schmelzfluss wurden zwei verschiedene Modifikationen von ziemlich beträchtlich differirendem Schmelzpunkt erhalten. Die stabilen Krystalle wuchsen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer rasch in die labilen hinein. Durch rasches Abkühlen des Schmelzflusses wurde, wie gewöhnlich, das Entstehen der labilen Modifikation begünstigt. (O. L. 1882.)

26) Hydrochinon.

Dass außer der gewöhnlichen (stabilen) hexagonal rhomboedrisch hemiedrisch krystallisirenden, in Form langer hexagonaler Prismen (zweiter Ordnung) auftretenden Modifikation noch eine zweite existiren müsse, wurde bereits von P. Groth (1870) vermuthet, doch war es ihm nicht gelungen, sie wirklich nachzuweisen. Auf Veranlassung von Groth habe ich selbst später diese Versuche wieder aufgenommen und in der That führten sie zu dem erwarteten Ziele. Die labile, niedriger schmelzende Modifikation wurde erhalten durch Sublimation der Substanz, am besten zwischen zwei Uhrgläsern. Das eine, die Substanz enthaltende, wurde in ein Sandbad gebracht, mit einer Scheibe von gut getrocknetem Filtrirpapier bedeckt und das zweite in umgekehrter Lage darauf gesetzt. Die Substanz sublimirte langsam durch das Filtrirpapier hindurch in den oberen Raum und verdichtete sich hier zu äußerst dünnen Blättchen von rhombischer Umgrenzung, in Wirklichkeit dem monosymmetrischen Systeme angehörig. Bei sinkender Temperatur bildeten sich neben diesen zuweilen auch sehr dünne, lange, seidenglänzende Nadeln der stabilen Modifikation.

Wurde nun eine geringe Quantität der Substanz auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt und an den Rand des Deckglases ein Blättchen der labilen Modifikation in die erkaltende geschmolzene Masse hineingeschoben, so bildete es den Krystallisationskern für ein Büschel labiler Krystalle, welche rasch sich vergrößerten, während gleichzeitig von den übrigen Seiten des Randes aus Krystalle der stabilen Modifikation in die flüssige Masse hineinwuchsen. Schließlich begegneten sich labile und stabile Modifikation und dann wuchs letztere auch in die Krystalle der ersteren hinein, vorausgesetzt, dass das Präparat noch genügend warm war. Mit sinkender Temperatur wurde diese Umwandlung der labilen in die stabilen Krystalle immer langsamer, beim Erwärmen aber wieder rascher bis in die Nähe des Schmelzpunktes. Hier wurde sie wieder verzögert und alsbald schmolzen zunächst die labilen

und dann die stabilen Krystalle. Der Unterschied der Schmelzpunkte ist nur gering. (O. L. 1877.)

27) Bibromfluoren.

Arzruni (1877) fand durch krystallographische Untersuchung, dass bei dieser Substanz zweierlei physikalisch isomere Modifikationen unterschieden werden müssen, eine gelblich gefärbte und eine andere weißliche, beide monosymmetrisch, aber mit verschiedenem Axenverhältnis krystallisirend.

Um die Verschiedenheit dieser beiden Modifikationen auch an ihren anderen Eigenschaften festzustellen, versuchte ich vor allem ihren Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Zu diesem Behufe erhitzte ich sie nebeneinander auf dem Objektträger und steigerte nun allmählich und sehr behutsam die Temperatur, um genau beobachten zu können, welche von beiden früher schmelzen würde. Allein was ich erwartete, trat nicht ein, denn es gelang mir überhaupt nicht, dieselben zum Schmelzen zu bringen, indem schon lange zuvor eine Umwandlung in eine noch nicht bekannte, ebenfalls feste und krystallisirte Modifikation eintrat. Eine Verschiedenheit ihres Verhaltens ergab sich indess dennoch, insofern sich nämlich die Umwandlungstemperaturen sehr verschieden zeigten, da die weiße Modifikation sich stets um ein Beträchtliches früher umwandelte, als die gelbe. Eine Umwandlung der weißen Modifikation in die gelbe und umgekehrt war nie zu constatiren, weder wenn beide nebeneinander geschmolzen wurden, noch wenn sie sich aus der gleichen Lösung abschieden; ihre krystallographischen Eigenschaften und ihr verschiedenes Verhalten bei der Umwandlung in die einer höheren Temperatur entsprechende Modifikation genügen indess wohl, ihre wirkliche Verschiedenheit in physikalischer Hinsicht durchaus sicher zu stellen. Was nun die neue Modifikation anbelangt, so ist sie außer auf diese Weise, regelmäßig zu erhalten durch Abkühlen der geschmolzenen Masse der weißen oder gelben Modifikation. Sie löst sich leicht in Benzol (und Terpentin) und krystallisirt daraus zum Theil unverändert wieder aus. Ein anderer Theil derselben hat sich in die gewöhnliche gelbe Modifikation verwandelt und endlich ein dritter, namentlich beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzender, ist eine vierte gleichfalls noch unbekannte Modifikation, welche von allen die labilste zu sein scheint. Wird dieselbe in trockenem Zustande erwärmt, so wandelt sie sich wie die gewöhnliche gelbe Modifikation sehr bald um in die stabile und auch nahezu bei gleicher Temperatur.

Ueber das Verhältnis beider in Bezug auf die Frage, ob hier Enantiotropie oder Monotropie vorliegt, konnte ich nur Folgendes ermitteln. Die Nadeln (vierte Modifikation) bilden sich stets aus überkühlter Lösung, also bei niedrigerer Temperatur, als die stabilen Krystalle; ja

selbst beim Verdunsten benzolischer Lösung irgend einer Modifikation entstehen sie bei gewöhnlicher Temperatur oft in weit größerer Menge als die wirklich gelöste. Vielleicht entspricht also jene einer niedrigeren, diese (die stabile) einer höheren Temperatur. Werden beide in inniger Berührung befindlich, langsamen Temperaturveränderungen ausgesetzt, so tritt, wie schon bemerkt, beim Erwärmen ein Weiterwachsen der stabilen ein, beim Abkühlen dagegen scheinen sie sich gegen einander indifferent zu verhalten. Eine genaue Beobachtung derselben in der Nähe ihrer Umwandlungstemperaturen lehrt indess, dass in der That dennoch eine Rückumwandlung statthat in der Art, dass sich beim Abkühlen die nadelförmige vergrößert auf Kosten der stabilen, indess geschieht dies eben immerhin nur, wenn die Temperatur sehr nahe der Umwandlungstemperatur gehalten wird, und selbst dann nur mit äußerster Langsamkeit.

Hält man fest, dass die nadelförmige Modifikation sich vor dem Schmelzen umwandelt und bei der Abkühlung eine Rückumwandlung möglich ist, so müssen wir nach den früher aufgestellten Kennzeichen diesen Fall von physikalischer Isomerie unter die Enantiotropie einreihen.

Fassen wir also die Resultate kurz zusammen, so wäre nach der flüssigen Modifikation zu stellen die gewöhnliche stabile, nach dieser coordinirt, im Verhältnis der Monotropie zu einander stehend, die nadelförmige, die gelbe und die weiße. Die letzteren drei wandeln sich beim Erwärmen spontan in die stabile um, eine Rückumwandlung findet dagegen nur mit größter Schwierigkeit statt und wurde nur bei der nadelförmigen beobachtet. Eine Schmelzpunktsdifferenz lässt sich natürlich unter solchen Umständen bei den drei physikalisch isomeren nicht beobachten, dagegen zeigen zwei davon, welche an Gestalt sehr nahe gleich sind, eine verschiedene Umwandlungstemperatur; die dritte endlich ist durch ihren nadelförmigen Habitus vor den anderen beiden sehr wohl charakterisirt.

28) Stilbendichlorid.

Diese Substanz besitzt drei physikalisch isomere Modifikationen, welche als *a*-, *b*- und *c*-Modifikation unterschieden werden mögen. Zwei hiervon wurden von Hrn. Zincke aufgefunden, es sind dies die *a*- und *b*-Modifikation, von welchen erstere bei 90°—94°, die letztere bei 190° schmilzt. Die dritte, *c*-Modifikation fand ich bei Untersuchung dieser Substanz mit Hilfe des Mikroskops. Ihr Schmelzpunkt ist noch etwas niedriger als der der *a*-Modifikation, meiner Schätzung nach etwa 4 bis 5 Grade. Um dieselbe zu erhalten, hat man nur nöthig, die *a*-Modifikation auf einem Objektträger unter Deckglas zu schmelzen und etwas rasch abzukühlen. Die bei der Erstarrung entstehenden nadelförmigen Krystalle gehören fast sämmtlich der neuen Modifikation an, nur selten

finden sich unter ihnen bereits schon solche der a-Modifikation. Regelmäßig bilden sich nun aber letztere bei vorsichtigem Erwärmen. Man sieht alsdann bald da, bald dort in der festen Masse sich etwas regen und verfolgt man die Erscheinung näher, so lassen sich bald die neu entstehenden Krystalle als solche der a-Modifikation erkennen, welche unter dem fördernden Einfluss der Wärme sich nun langsam vergrößern. Lässt man das Präparat wieder abkühlen, so stellen sie ihr Wachsthum ein, erwärmt man indess stärker, so schmilzt die c-Modifikation, während die a-Modifikation noch weiter wächst; bald aber beginnt auch ihre Auflösung und sie verschwindet. Die a-Modifikation ist demnach die stabilere, und in Uebereinstimmung mit dem, was über den Zusammenhang von Schmelzpunkt und Stabilität bemerkt wurde, zeigt sie auch die höhere Schmelztemperatur.

29) Phenylcrotonsäure.

Bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses unter Quecksilber oder unter Aufsprühen von Alkohol auf das Deckglas wurden zweierlei sphärolithische Krystallisationen erhalten, von welchen die eine, die labile, ganz langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch beim Erwärmen von der stabilen aufgezehrt wurde. Auch hier gelingt es nur schwierig, doch mit aller Sicherheit zu constatiren, dass die labile Modifikation wesentlich leichter schmilzt als die stabile.

30) Benzoin.

Wird der Schmelzfluss durch Auflegen des Objektträgers auf eine kalte Metallplatte oder auf Quecksilber rasch abgekühlt, so tritt starke Ueberkühlung ein und erst ganz langsam und allmählich erscheinen Sphärokrystalle und zwar zweierlei Arten, grobstrahlige und feinstrahlige. Erstere sind (wie auch in analogen Fällen) die labile, die anderen die stabile Modifikation. Die beiden Arten Sphärolithen können zur Berührung kommen, ohne dass eine Umwandlung eintritt. Sobald man aber erwärmt, wachsen die stabilen Krystalle sehr rasch in die labilen hinein und zehren sie völlig auf, um so rapider, je stärker erwärmt wird. Nur mit Mühe gelingt es, die Temperatur so rasch zu steigern, um zu constatiren, dass die labile Modifikation wie gewöhnlich wesentlich niedriger schmilzt als die stabile. Nebenbei mag bemerkt werden, dass sich diese Substanz ganz besonders zur Demonstration der Sphärolithen eignet.

31) Mandelsäure.

Dieselbe erscheint aus dem Schmelzfluss krystallisirend in rhombisch umgrenzten Blättchen, welche sich in dem Maße, als die Temperatur sinkt, in Folge der zunehmenden Zähigkeit der Masse mehr und mehr verzweigen und schließlich schöne Sphärolithen bilden. Beim Erwärmen

tritt dann später die stabile nadelförmige Modifikation auf, welche die erst gebildeten Sphärolithen rasch aufzehrt. Sie schmilzt bei erheblich höherer Temperatur als die labile.

32) Carbostyril.

Geschmolzen und unter Quecksilber rasch abgekühlt erstarrt die Substanz zum großen Theile glasig oder richtiger harzartig zähe. In dieser amorphen Masse sieht man bald, namentlich bei schwachem Erwärmen, zweierlei Sphärolithen auftreten, deren Verschiedenheit am auffälligsten in der Struktur hervortritt, insofern die einen, die labilen, wesentlich grobstrahliger erscheinen als die stabilen. Befinden sich zwei derartige Sphärolithen in Berührung, so wird sehr rasch der grobstrahlige von dem feinstrahligen aufgezehrt, d. h. in die stabile Modifikation verwandelt und zwar so rasch, dass es mir bis jetzt nicht gelang, die Temperatur beider bis zum Schmelzen zu steigern, um eine zu vermuthende Differenz der Schmelzpunkte zu constatiren. Erhitzt man die glasige Masse sehr rasch, so erfüllt sie sich mit zahllosen sehr kleinen Sphärolithen, welche sich der näheren Beobachtung entziehen. (O. L. 1885.)

33) Zimmtsäure.

Aus dem Schmelzfluss entsteht bei der Erstarrung zunächst eine nadelförmige labile Modifikation, welche sich dann spontan in die blätterförmige stabile verwandelt. Erwärmung begünstigt die Umwandlung wie gewöhnlich, d. h. steigert die Umwandlungsgeschwindigkeit, bis schließlich Schmelzen eintritt und zwar für die labile etwas früher. (O. L. 1885.)

34) Cinnamenylacrylsäure.

Aus dem Schmelzfluss bildet sich zunächst ein dichtes Gewirr von grossblättrigen Krystallen, welche sich zu einer lückenlosen Masse zusammenfügen, die aber alsbald in eigenthümlicher Weise breite klaffende Risse erhält, welche nicht im mindesten von der Orientirung der einzelnen Krystalle abhängen, sondern an das Zerspringen einer amorphen Masse, etwa das Eintrocknen einer Schicht von arabischem Gummi erinnern. Obschon die so entstandenen Krystalle die labile Modifikation der Substanz bilden, scheinen sie sich doch unverändert lange halten zu können. Erst beim Erwärmen sieht man plötzlich an einem Punkte in der Masse, gewöhnlich am Rande, oft erst nach mehrmaligen Versuchen die stabile, in nadelförmigen Krystallen auftretende Modifikation sich [illegible] lche bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich, [illegible] nein rapid die labile aufzehrt, oft so schnell, [illegible] r Erscheinung durch Verschieben des Ob- [illegible] Nur mit besonderer Vorsicht kann man

die Erhitzung so weit treiben, dass es möglich wird, beide Modifikationen gleichzeitig schmelzen zu sehen, wobei sich dann zeigt, dass die labile Modifikation der allgemeinen Regel entsprechend früher schmilzt als die stabile. (O. L. 1887.)

35) Pseudochlorcarbostyril.

Aus der vorsichtig nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzten Substanz, welche ich Herrn Einhorn verdanke, scheiden sich bei rascher Abkühlung an vereinzelten Stellen Krystalle einer labilen Modifikation aus, in welche allmählich die später erscheinenden stabilen Krystalle hineinwachsen. Bei raschem Erhitzen kann man leicht erkennen, dass die labilen Krystalle erheblich niedrigeren Schmelzpunkt besitzen.

36) Triphenylbismuthin.

Eine kleine Probe der Substanz verdanke ich Herrn Polis, welcher mich darauf aufmerksam machte, dass unter gewissen Umständen Krystalle entstehen, die nach einiger Zeit trübe werden, also vermuthlich eine labile Modifikation darstellen. In der That gelang es durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses eine solche labile Modifikation zu erhalten, die wahrscheinlich mit der von Polis beobachteten identisch ist und erheblich niedrigeren Schmelzpunkt als die gewöhnliche besitzt.

37) Dichlorhydrochinondicarbonsäureester.

Diese Substanz, welche in schönen, weißen, feinen Nadeln krystallisirt, wurde mir von Herrn Hantzsch in Zürich zugesandt mit dem Ersuchen, festzustellen, ob dieselbe nicht eine grüne Modifikation besitze, da dies wegen der Aehnlichkeit der chemischen Constitution mit dem Chinondihydroparadicarbonsäureester vermuthet werden konnte. Nach mehreren vergeblichen Versuchen erhielt ich in der That die grüne Modifikation durch sehr rasches Abkühlen des Schmelzflusses. In der Kälte verhielt sie sich gegen die farblose Modifikation indifferent; wurde aber erwärmt, so trat so rasch Umwandlung ein, dass es mir nicht möglich war zu constatiren, ob, wie zu erwarten, der grünen Modifikation ein niedrigerer Schmelzpunkt zukomme.

38) Quecksilberdiphenyl.

Aus dem rasch abgekühlten Schmelzfluss entsteht zunächst die labile Modifikation in beiderseits zugespitzten (ein langgestrecktes, wahrscheinlich tetragonales, Oktaeder bildenden) Nadeln. Erwärmt man die erstarrte Masse, so entstehen nach einiger Zeit da und dort Krystalle der in langen Nadeln krystallisirenden stabilen Modifikation, welche die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch auf- Die labile Modifikation hat erheblich niedrigeren Schmelzpunkt.

39) Tribenzhydroxylamin.

Diese Substanz besitzt nach Lossen drei Modifikationen, unterschieden durch ihre Schmelzpunkte und durch ihre Krystallform, welch letztere von Klein und Trechmann (1877) sehr eingehend untersucht wurde.

a-Tribenzhydroxylamin (Schmelzpunkt 100°). Dieser Körper krystallisirt aus der Lösung in Benzol, in welchem Mittel derselbe sehr leicht löslich ist, wieder unverändert aus, ebenso aus seinem Schmelzfluss. Die geschmolzene Masse kann mit großer Leichtigkeit überkühlt werden und um Krystalle zu erhalten, ist es dann nöthig, das Präparat über dem Wasserbade zwischen zwei Uhrgläsern eine Zeitlang zu erwärmen. Aus Oel krystallisirt die Substanz in Form sehr schön verzweigter Krystalle.

b-Tribenzhydroxylamin (Schmelzpunkt 141°). Es ist diese Modifikation nicht nur schwerer schmelzbar wie die vorige, sondern auch in Benzol weit schwieriger löslich. Dagegen erstarrt die geschmolzene Masse in ganz gleicher Weise, nur mit grosser Schwierigkeit, am leichtesten ebenfalls zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade. Man erhält dann zunächst die Modifikation *a*, in welcher sich aber bald spontan die Modifikation *b* ausbildet, die nun, namentlich beim Erwärmen, ziemlich rasch in die Krystalle der Modifikation *a* hineinwächst. Es tritt also eine Umwandlung der leichter schmelzbaren Modifikation (*a*) in die schwerer schmelzbare (*b*) ein. Merkwürdig ist, dass, wie Lossen (1875) angibt, beim Zusammenschmelzen beider Modifikationen aus der erstarrten Masse beide wieder in unveränderter Quantität durch Lösungsmittel ausgezogen werden können. Wird das Gemenge rasch unter einem Deckglas geschmolzen, so krystallisiren beim Erkalten beide Modifikationen wieder in anscheinend ungeänderter Quantität neben einander aus. Wird indess die erstarrte Masse allmählich bis nahe zum Schmelzpunkt der *a*-Modifikation erwärmt, so wächst die *b*-Modifikation langsam weiter, bis schließlich die *a*-Modifikation vollständig umgewandelt ist. Es scheint also, dass sich die schwer schmelzbare *b*-Modifikation in der geschmolzenen *a*-Modifikation lösen kann. Hält man die Temperatur auf passender Höhe und bringt einen Krystall der *b*-Modifikation in die flüssige Masse, so krystallisirt nur diese Modifikation aus.

c-Tribenzhydroxylamin (Schmelzpunkt 112°). Diese Modifikation scheint sehr beständig zu sein, wenigstens wandelt sie sich selbst nach tagelanger inniger Berührung mit den beiden übrigen nicht um. Um diese innige Berührung zu Stande zu bringen, wurde ein Gemenge der *a*- und *c*-Modifikation geschmolzen, in der flüssigen Masse ein Krystall der letzteren zerdrückt, und die Temperatur in der Weise regulirt, dass sich die Bruchstücke zwar oberflächlich auflösten, aber noch ein genügender Rest übrig blieb. Allmählich, namentlich beim Erwärmen, bil-

deten sich die beiden anderen Modifikationen aus und auch die Reste der *c*-Modifikation wuchsen ziemlich beträchtlich weiter, aber selbst nach längerem Verweilen über dem Wasserbade konnte kein Weiterwachsen der ersteren in letzterer konstatirt werden. Wurde die *c*-Modifikation allein für sich geschmolzen, so bildeten sich nach dem Erkalten in der entstandenen amorphen Masse Sphärokrystalle der *a*-Modifikation, aus welchen sehr feine fadenartige Zweige hervorwuchsen.

Wurde die *b*-Modifikation an den Rand gebracht, so wuchs auch diese weiter und bildete sehr eigenthümliche langgezogene Sphärokrystalle, Uebergangsformen zwischen verzweigten Krystallgebilden und eigentlichen Sphärokrystallen. Keineswegs gelang es indess, wie ich erwartet hatte, auf diese Weise die *c*-Modifikation selbst zum Weiterwachsen zu bringen. Wurde, um die Krystallisation zu erleichtern, ziemlich stark erwärmt, so begann sie sich aufzulösen und an ihrer Stelle schieden sich ringsherum Krystalle der *b*-Modifikation aus. Es geht hieraus hervor, dass die *c*-Modifikation, wie dies ihrem Schmelzpunkte entspricht, labiler ist als *b*, indess im festen Zustande sich nicht in letztere umwandeln kann.

d-Tribenzhydroxylamin. Diese bis jetzt noch nicht bekannte Modifikation wurde folgendermassen erhalten: Ich schmolz die *a*-Modifikation bei niedriger Temperatur in gewöhnlicher Weise auf einem Objektträger unter Deckglas und kühlte rasch ab. Die Masse erstarrte gänzlich amorph. Nach längerer Zeit indess, gewöhnlich nach einem Tage, schieden sich sehr schön ausgebildete, fast völlig kugelrunde Sphärokrystalle aus von nahezu dem gleichen Brechungsvermögen wie die Flüssigkeit. Beim Erwärmen vergrößerten sie sich, wandelten sich aber bei Berührung mit der gleichfalls entstandenen *c*-Modifikation langsam in diese um. Ihr Schmelzpunkt liegt noch weit unter dem der letzteren. Es liegt also hier eine äußerst labile Modifikation unserer Substanz vor, welche wieder einen guten Beleg für den schon mehrfach betonten Satz bildet, dass die labilste Modifikation stets den niedrigsten Schmelzpunkt besitze. (O. L. 1877.)

40) Benzylphenylnitrosamin.

Diese Substanz verdanke ich Herrn N. O. Witt, welcher dieselbe dargestellt und bereits nachgewiesen hat, dass sie eine stabile und eine labile Modifikation besitze, die beide aus alkoholischer Lösung erhalten werden können. Dieselben sind leicht auch aus dem Schmelzflusse zu erhalten, je nach der Art, wie man denselben behandelt. Wird derselbe nur wenig erhitzt und langsam abgekühlt, so entsteht die gewöhnliche stabile Modifikation; wird er dagegen stark erhitzt und sehr rasch abgekühlt, so erfolgt die Erstarrung in der nadelförmigen labilen

Form, die beim Erwärmen bedeutend früher schmilzt als die stabile und sich leicht in letztere umwandelt, wobei wieder wie in ähnlichen Fällen, Erwärmung die Umwandlungsgeschwindigkeit vergrößert.

Um die zur Erzeugung der labilen Modifikation nöthige rasche Abkühlung zu bewirken, wurde die Substanz auf dem Objektträger geschmolzen, mit einem gewöhnlichen dünnen Deckglas (nicht Uhrglas) bedeckt und dann das Präparat rasch, das Deckglas nach unten gekehrt, auf eine grössere Quecksilbermasse aufgelegt. (O. L. 1885.)

41) Monojodchinolin.

Bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses, d. h. wenn das mit einem gewöhnlichen flachen, dünnen Deckglas bedeckte Präparat mit dem Deckglas nach unten auf kaltes Quecksilber aufgelegt wird, entsteht zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen auftretende labile Modifikation. Bald bilden sich neben derselben da und dort sphärolithische Aggregate der stabilen Modifikation, von welchen, so lange das Präparat noch warm ist, die labilen Krystalle rasch aufgezehrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur kommt die Umwandlung zum Stillstand, setzt sich aber alsbald wieder fort, sobald man erwärmt. Die Differenz der Schmelzpunkte beider Modifikationen ist sehr beträchtlich, das Krystallsystem der stabilen Modifikation ist monosymmetrisch. (O. L. 1887.)

42) Dioxychinonparadicarbonsäureester.

Die mir von Hrn. Hantzsch übersandte Probe bestand aus kleinen, mit freiem Auge kaum erkennbaren, blass gelbgrünen, nadelförmigen Kryställchen. Wurde ein derartiges Kryställchen auf dem Objektträger des Mikroskops erhitzt, so zeigte sich plötzlich eine Bewegung in der Masse, als ob dieselbe im Begriffe wäre, zu schmelzen. Die Bewegung kam aber sehr bald, nachdem sie alle Theile des Krystalls ergriffen hatte, wieder zum Stillstand, und es musste nun noch erheblich stärker erhitzt werden, um wirkliches Schmelzen hervorzurufen. Die Bewegungserscheinung entsprach durchaus den Vorgängen, wie sie stets bei dem Uebergang einer Modifikation eines Körpers in eine andere feste, dazu physikalisch isomere Modifikation beobachtet werden. Durch diesen vorläufigen Versuch war also die Existenz einer neuen Modifikation nachgewiesen. Die Frage, ob dieselbe der ersten oder zweiten Klasse (enantiotropen oder monotropen) angehöre, entschied sofort die weitere Beobachtung, dass die Umwandlung nicht mehr rückgängig gemacht werden konnte. Der Dioxychinondicarbonsäureester besitzt also zwei, im Verhältnis der Monotropie stehende Modifikationen, von welchen die unveränderte die labile, die durch Erhitzung veränderte die stabile ist. (O. L. 1887.)

43) Limonentetrabromid.

Wird der Schmelzfluss von Limonentetrabromid rasch abgekühlt, so erstarrt er allmählich in Form grosser Sphärolithen, der labilen Modifikation. Erwärmt man ein so erstarrtes Präparat abermals, aber nicht bis zum Schmelzen, so zeigen sich alsbald da und dort in der Masse Kryställchen der gewöhnlichen stabilen Modifikation, welche nach und nach die Sphärolithen völlig aufzehren. (O. L. 1887.)

44) Chlorzink.

Etwas Chlorzink wurde auf einem Objektträger unter Deckglas geschmolzen und dann rasch abgekühlt. Es erstarrte amorph, doch fanden sich da und dort in der glasigen Masse vereinzelte Sphärokrystalle, welche bei erneutem Erwärmen sich vergrößerten. Bald entstanden aber in denselben da und dort trübe Flecken, die rasch größer wurden, schließlich sich über die ganze Masse ausbreiteten und, an der Grenze angelangt, sich deutlich als Folge der Umwandlung der Masse in eine stabilere Modifikation erkennen ließen. Wurde bis zum Schmelzen erhitzt, so verschwanden zunächst die unveränderten Theile der Sphärokrystalle, während die trüben noch erhalten blieben, so dass also auch in diesem Falle die labile Modifikation den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. (O. L. 1877.)

45) Natriumhyposulfit

krystallisirt nach Parmantier und Amat (1884), wenn die übersättigte Lösung sich selbst überlassen wird, in Form feiner langer Nadeln von der Zusammensetzung $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$. Der Schmelzpunkt betrug 32°, während der der gewöhnlichen Krystalle 47,9° beträgt. Wurde ein Krystall der höher schmelzenden Modifikation mit den Nadeln in Berührung gebracht, so trat alsbald Umwandlung ein.

46) Nickelsulfat.

Das Salz tritt nach Lecoq de Boisbaudran (1868) in einer tetragonalen und einer rhombischen Form auf. Mit der Zeit oder beim Erwärmen verwandelt sich das rhombische Salz in das tetragonale, wobei die Krystalle ohne Aenderung der äußeren Form undurchsichtig werden. Nach Des Cloizeaux fällt dabei die optische Axe des tetragonalen zusammen mit der ersten Mittellinie des rhombischen.

47) Ammoniumlithiumsulfat.

Nach Wyrouboff (1882) bilden sich rhombische und hexagonale Krystalle. Die beiden Modifikationen können in einander übergehen und zwar ist die rhombische Modifikation die stabile. Die hexagonale wird mit der Zeit opak.

48) Rubidiumlithiumsulfat.

Ebenso wie bei dem vorigen findet Wyrouboff auch bei diesem Salz eine hexagonale und eine rhombische Form. Bei Erwärmung auf 120° scheint sich die hexagonale Form in die andere umzuwandeln.

49) Protocatechusäure.

Es genüge, auf diesen bereits oben pag. 73 behandelten Fall hinzuweisen.

50) Selen.

Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff entstehen nach Mitscherlich rothe monosymmetrische Krystalle. Werden dieselben bis etwa 110° erhitzt, so werden sie fast ganz schwarz und in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die rothen Krystalle schmelzen leichter als die schwarzen (grau metallisch glänzenden). Werden letztere längere Zeit auf 200° erhitzt, so scheinen sie nach der Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens in eine neue Modifikation überzugehen, doch ist dieselbe noch nicht näher untersucht worden.

51) Traubensaures Lithion.

krystallisirt nach Scacchi bei 15—50° in asymmetrischen Krystallen, die nach einiger Zeit undurchsichtig werden, indem sie sich in eine andere monosymmetrische Modifikation umwandeln.

52) Eisenoxydoxydul.

Nach Moissan (1878) ist das Eisenoxydoxydul, welches entsteht beim Ueberleiten von Wasserstoff über Eisenoxyd bei 350°—400°, verschieden von dem beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoff erhaltenen. Ersteres hat die Dichte 4,86, letzteres die Dichte 5—5,09. Beim Erhitzen bis zur Weißgluth geht das leichtere in das schwerere über.

53) Aktinolith.

Doelter und Hussak (1884) erhitzten Aktinolith auf schmelzendem Basalt und erlitt derselbe eine innere Veränderung, welche die genannten Forscher in folgender Weise beschreiben: »Ein 7 Stunden auf der Schmelzoberfläche von Hornblendemagnesitmagma gelegener Aktinolithkrystall war vollkommen undurchsichtig und weiß geworden. Im Dünnschliffe zeigte er ein parallelfaseriges, im durchfallenden Lichte braunes, im auffallenden weißes Aggregat. Es ist dies dieselbe durch hohe Temperatur bewirkte Strukturveränderung, wie sie uns Diopsid, Biotit manchmal zeigen und auch, wie später erwähnt wird, in einigen Fällen Granat und Feldspath.«

54) Granat.

Als Doelter und Hussak Granat auf schmelzendem Basalt erhitzten, beobachteten sie eine innere Umlagerung desselben, welche sie nicht als chemische, sondern als molekulare auffassen.

55) Hornblende.

Beim Erhitzen von Hornblendekrystallen auf schmelzendem Basalt-Andesit und Phonolithpulver, welches in einem Porzellantiegel erhitzt wurde, beobachteten Doelter und Hussak (1884) eine Veränderung derselben. Da, wo eine wirkliche Schmelzung stattgefunden hatte, fand sich nämlich der alte Rose'sche Versuch, dass umgeschmolzene Hornblende als Augit erstarrt, bestätigt, aber auch da, wo eine Einschmelzung nicht stattgefunden hatte, zeigte sich eine Umlagerung. Die betreffende Stelle lautet: »Merkwürdig bleibt es, dass, wo nicht eine vollkommene Einschmelzung mit dem Magma stattgefunden hat, die Form der Hornblende erhalten bleibt; ein solcher Durchschnitt besteht aber alsdann aus einem Aggregat kleiner Augitsäulen und Magneteisen.«

56) Titansäure.

Nach Hautefeuille (1885) erhält man TiO_2 bei sehr hoher Temperatur in Form des Rutils, bei weniger hoher in Form des Brookits und bei sehr dunkler Rothgluth in Form des Anatas. Rutil krystallisirt tetragonal, Dichte 4,25; Brookit rhombisch, Dichte 4,05 und Anatas tetragonal, aber mit anderem Axenverhältnis als Rutil und mit der Dichte 3,9. Versuche über Umwandlungserscheinungen sind von Schrauf (1884) ausgeführt worden. Derselbe theilt darüber Folgendes mit: »Damour constatirte eine Erhöhung des Volumgewichtes von Anatas durch das Glühen desselben, d. h. die Paramorphosirung in Rutil. Der Autor hat Anatasplatten wegen deren Veränderung durch Glühen geprüft. Bis zur Rothgluth erhitzt werden sie zum Theil milchweiß, undurchsichtig, zum Theil nur trüb, wie von grauen Flocken und Perlen durchschwärmt. Neuerdings geschliffen zeigte dann die Platte noch kleine Flecken durchsichtiger Substanz, welche, unter dem Mikroskop mit Condensor und $^1/_4$ Undulationsplatte geprüft, die ursprüngliche negative Einaxigkeit bewahrt hatten. Auch lässt sich unter dem Mikroskop kein Auftreten bestimmter krystallographischer, auf Rutil weisender, Contouren an diesem geglühten Präparate erkennen. Der Zustand meines Präparates ist am ähnlichsten einem Hydrophan, welcher benetzt war, und nun in Folge partieller Wasserabgabe beginnt trüb und undurchsichtig zu werden.«

57) Kaliumchlorat.

Madan (1886) beobachtete, dass, wenn Krystalle von chlorsaurem Kali bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt und dann bis 248° abgekühlt werden, bei dieser Temperatur plötzlich eine innere Veränderung erfolgt, in Folge deren die Krystalle das Licht sehr stark, ähnlich wie Silber, reflektiren. Er vermuthet die Entstehung zahlreicher Zwillingslamellen.

58) Zink.

Kalischer (1881) fand, dass das Zink bei Temperaturen über 150° klanglos wird und beim Biegen ein dem Zinngeschrei ähnliches Geräusch giebt. Beim Eintauchen in Kupfervitriollösung bilden sich außerdem Aetzfiguren, welche auf Umwandlung in eine neue krystallinische Modifikation schließen lassen, auch erscheint die elektrische Leitungsfähigkeit um 3% vergrößert.

Nach Rammelsberg (1880) sind die Dichten der verschieden spröden Sorten identisch, so dass dieselben nicht als verschiedene Modifikationen zu betrachten sind.

Da nun derartige plötzliche Aenderungen der Eigenschaften kaum anders als durch Uebergang in eine andere Modifikation erklärlich scheinen, so bleibt hier ein Räthsel, dessen Lösung der Zukunft überlassen bleiben muss. Es mag noch bemerkt werden, dass das durch Erwärmen veränderte Zink beim Eintauchen in Säure erheblich andere elektromotorische Kraft zeigt als das gewöhnliche.

59) Kupfer, Silber, Gold und Platin.

Kalischer (1882) findet, dass dünn ausgewalzte Platten dieser Metalle beim Erhitzen bis zur Rothgluth eine durchgreifende Veränderung erfahren und nun beim Anätzen, wie schon bei Zinn und Zink angegeben, eine krystallinische Struktur zeigen, was bei anderen Metallen (Nickel, Aluminium, Magnesium, Kobalt und Stahl) nicht der Fall ist. Cadmium zeigte ebenfalls eine Veränderung, doch weniger erheblich. Nach Siemens (1860) ändert sich die elektrische Leitungsfähigkeit harter Drähte durch Ausglühen in folgenden Verhältnissen: *Ag* (100:110), *Cu* (100:106), *Pt* (100:100,3), Messing (100:118). Matthiessen (1860 und 1863) fand ähnliches und auch bei Gold eine Zunahme um 1,3%.

Bekannt ist auch, dass Drähte dieser Metalle durch Ausglühen weich werden. Sehr wahrscheinlich hängen alle diese Erscheinungen in der Weise mit einander zusammen, dass sie durch das Auftreten einer neuen Modifikation bei Rothgluth bedingt sind.

Bei der elektrolytischen Fällung des Silbers aus verdünnten Lösungen mit starken Strömen entsteht, wie schon Ritter (1804) beobachtete, eine schwarze Modifikation, von welcher Poggendorff (1848) nachwies, dass sie wirklich reines Silber und nicht etwa eine Wasserstoffverbindung desselben ist. Nach einiger Zeit geht diese schwarze Modifikation von selbst in die weiße über. Ob hierbei wirklich eine Umwandlung im festen Zustande stattfindet oder ob bei der Flüssigkeit vielleicht auch ein lokaler elektrischer Strom mitwirkt, ist noch nicht näher untersucht.

60) Antimon.

Gewöhnlich krystallisirt Antimon in rhomboedrischen Krystallen. Nach Laspeyres (1875) hat Cooke reguläre Krystalle dieses Metalls beobachtet. O. Mügge (1884) macht folgende Mittheilung: »Man bemerkt an den geschmolzenen Kügelchen, wie die anfänglich ziemlich glatte erstarrte Oberfläche beim weiteren Abkühlen ruckweise runzelig wird.« Möglicherweise beruht dies auf dem Uebergang in eine andere Modifikation.

61) Magnesiumsulfat.

Bereits Haidinger (1826) und nach ihm E. Mitscherlich beobachteten, dass dieses Salz in zwei Modifikationen auftritt, von welchen die eine 6, die andere 7 Moleküle Krystallwasser enthält. Löwel (1855) erhielt eine neue Modifikation mit 7 Molekülen Krystallwasser, welche auch von Marignac (1857) erhalten wurde. Lecoq de Boisbaudran (1869) erhielt eine tetragonale Modifikation mit 6 aq und E. Wiedemann (1882) erhielt eine neue Modifikation mit 6 aq, welche in neuester Zeit von C. R. Schulze (1887) näher untersucht wurde. Nach den dilatometrischen Versuchen von E. Wiedemann scheint eine Umwandlungstemperatur bei etwa 50° zu liegen. Schulze bestimmt als untere Grenze 70°, doch gelang es ihm nicht, mikroskopisch das Krystallsystem der neuen Modifikation festzustellen.

Noch weniger klar als bei diesem Salze sind die vermutheten Umwandlungsvorgänge beim

62) Zinksulfat.

E. Wiedemann (1882) beobachtete bei einer Untersuchung der Ausdehnung des Salzes im Dilatometer bei etwa 40° eine plötzliche Volumzunahme, welche wahrscheinlich durch eine Umwandlung in eine andere Modifikation bedingt ist.

63) Arsenige Säure.

Bereits Wöhler entdeckte eine rhombische Modifikation, welche nach Mitscherlich in Bezug auf die Form der Antimonblüthe entspricht, während die gewöhnlichen Krystalle reguläre Oktaeder sind. Nach Debray entsteht die rhombische Modifikation bei höheren Temperaturen als die oktaedrische. Pasteur, Nordenskiöld und Groth erhielten sie auch aus Lösungen in Aetzkali.

Wahrscheinlich bilden sich bei langsamer Krystallisation aus heißen Lösungen zuerst rhombische Krystalle, welche sich dann spontan in oktaedrische umwandeln. In den bei der Umwandlung auftretenden luftleeren Sprüngen scheinen Entladungen der durch die Reibung der beiden Modifikationen aneinander in Folge der Volumänderungen auftretenden

Elektricität stattzufinden, weshalb die Krystallisation von einem Leuchten begleitet ist.

H. Rose (1835) schreibt hierüber: »Man hat sehr oft ein Leuchten beim Anschießen von Krystallen bemerkt; aber immer ist diese Erscheinung eine zufällige gewesen und nie, wie ich glaube, hat man sie willkürlich hervorrufen können. Ich habe bei der Bildung von Krystallen der arsenigen Säure ein starkes Leuchten gesehen, welches .... jederzeit willkürlich hervorgebracht werden kann.

»Man nehme 2—3 Quentchen der arsenigen Säure von glasartiger Beschaffenheit, übergieße sie in einem Kolben von weißem Glase mit drei Loth nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure von gewöhnlicher Stärke und einem Loth Wasser, bringe das Ganze ins Kochen, lasse es 10 Minuten oder eine Viertelstunde kochen und erkalte es dann möglichst langsam, am besten durch sehr allmähliche Verkleinerung der Spiritusflamme, deren man sich zum Kochen bedient hat. Wenn an einem dunklen Orte die Krystalle anfangen anzuschießen, so ist dies mit einem starken Leuchten verbunden; die Erzeugung von jedem kleinen Krystall ist mit einem Funken begleitet. Schüttelt man alsdann das Gefäß, so schießen plötzlich sehr viele Krystalle an und es entstehen zu gleicher Zeit eben so viele Funken. Hat man bedeutende Mengen von arseniger Säure, z. B. zwei bis drei Loth oder mehr mit der entsprechenden Menge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so ist, wenn man gerade den richtigen Zeitpunkt getroffen hat, beim Schütteln das Leuchten der anschießenden Krystalle so stark, dass ein dunkles Zimmer dadurch erleuchtet werden kann. Es dauert sehr lange, ehe die saure Auflösung der arsenigen Säure aufhört Krystalle abzusetzen. Daher leuchtet die erkaltete Auflösung noch am zweiten und selbst bisweilen am dritten Abend, aber nur außerordentlich schwach und nur, wenn sie geschüttelt wird. Später ist es indessen nicht möglich, ein Leuchten hervorzubringen, ein Beweis, dass dasselbe nur durch Anschießen von Krystallen, nicht durch Reibungselektricität entsteht. — Lässt man die heiße Auflösung der glasartigen arsenigen Säure schnell erkalten, wodurch man eine pulverförmige Masse von arseniger Säure erhält, so kann man dabei entweder nur eine sehr schwache oder gar keine Lichterscheinung bemerken. . . . .«

64) Fluornatrium.

Berzelius (1823) beobachtete ein Leuchten bei der Krystallisation dieses Salzes, welches, wenn die bezüglich der leuchtenden Krystallisation von arseniger Säure gegebene Erklärung richtig ist, nur bedingt sein kann durch die Existenz einer zweiten Modifikation, welche aber noch nicht aufgefunden wurde. Das Leuchten wurde beobachtet, als eine gesättigte Lösung des Salzes sehr langsam abgedampft wurde und dabei

Krystalle ausschied. Bald da, bald dort zeigten sich an den wachsenden Krystallen intensive gelbe Lichtfunken. Umrühren der Lösung vermehrte das Funkeln.

Als später mit demselben Salze der Versuch wiederholt werden sollte, gelang er nicht mehr.

65) Salpetersaurer Strontian.

Auch bei diesem Salze ist nur leuchtende Krystallisation, nicht direkt Umwandlung in eine zweite Modifikation beobachtet. Zuerst beobachtete Pfaff*) das Leuchten, wenn er die wachsenden Krystalle mit einem Glasstab berührte oder die Lösung schüttelte. Wiederholung des Versuches blieb ohne Erfolg.

E. Stieren (1836) beobachtete die Erscheinung bei der Krystallisation von salpetersaurer Strontianlösung, welche durch Zersetzen von Schwefelstrontium mit Salpetersäure erhalten worden war. Der Versuch gelang nur, wenn die Lösung überschüssige Säure enthielt.

9. Zustandsänderungen durch elektrische und magnetische Kräfte.

a) Dielektrische Polarisation.

Wird ein Isolator in ein elektrisches Feld gebracht oder selbst elektrisirt, so treten in ihm Spannungen auf, die mit Hülfe von polarisirtem Licht (Kerr 1875) und auch durch die Formänderungen nachgewiesen werden können. Beobachtungen über letztere liegen bereits in großer Zahl vor: Fontana (1831), Volpicelli (1856), Govi (1866), Duter (1878 und 1879), Quincke (1880), Röntgen (1880), Korteweg und Julius (1881) und Righi (1879), doch ist noch nicht ganz sicher aufgeklärt, ob, wie es scheint, diese Spannungen und Formänderungen einzig bedingt sind durch elektrische Anziehungs- und Abstoßungskräfte oder ob noch weitere Kräfte hinzukommen.

Nach Versuchen von J. Borgmann (1886), welcher Condensatoren in Luftthermometer einschloss, erwärmen sich dieselben bei intermittirender Elektrisirung ungefähr dem Quadrat der Potentiale der Belegungen proportional.

Boltzmann (1873) und Romich und Nowak (1874) haben gezeigt, dass bei manchen Körpern die dielektrische Polarisation wesentlich mit der Dauer der wirksamen elektromotorischen Kraft zunimmt,

*) Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie I, 103.

welche Erscheinung von Boltzmann als elektrische Nachwirkung bezeichnet wird. Maxwell hat zur Erklärung ähnlicher, speziell bei Guttapercha beobachteter Erscheinungen die Existenz einer besonderen Polarisation angenommen.

Eingehende Messungen über die Abhängigkeit der Capacität eines Condensators von der Dauer der Ladung hat in neuester Zeit Wüllner (1887) ausgeführt, welche die bereits früher von ihm gefundenen Resultate*) bestätigen, dass nämlich die Capacität erst sehr rasch, dann langsam zunimmt.

An die früher besprochene Erscheinung der Piezoelektricität, d. h. des Elektrischwerdens von Krystallen, welche in enantiomorphen Formen auftreten können, durch Druck würde sich die damit reciproke Erscheinung anreihen, dass durch Elektrisirung eine Aenderung der inneren Spannungen hervorgerufen wird. Vielleicht steht hiermit eine von F. Tegetmeier und Warburg (1887) gefundene Erscheinung in Zusammenhang, dass nämlich in Quarzplatten, die senkrecht zur Axe geschnitten waren, eine Art elektrischer Polarisation, eine Ansammlung relativ beträchtlicher Mengen von Elektricität beim Durchleiten eines Stromes in der Richtung der Axe eintreten kann, wie sie bei Platten parallel zur Axe nicht beobachtet wird.

»Eine solche Platte, durch welche noch nie ein elektrischer Strom gegangen war, wurde auf 225° erhitzt und nachdem sie eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten war, in den Kreis einer Batterie von 10 Bunsen'schen Elementen eingeschaltet. Das Galvanometer — welches dabei völlig ruhig blieb, wenn der Quarz auf Zimmertemperatur gehalten wurde — zeigte jetzt einen bedeutenden Anfangsausschlag; es trat sodann eine dauernde Ablenkung ein, welche mit der Zeit mehr und mehr abnahm« .... (von 1150 bis 21 Skalentheilen in 16 Stunden, und zwar bis 250 Skalentheile in 40 Sekunden). ....

»Wurde jetzt die Krystallplatte aus dem Kreise der 10 Bunsen ausgeschaltet und durch das vorher beruhigte Galvanometer geschlossen, so zeigte dieses einen bedeutenden, mit der Zeit abnehmenden Rückstrom im Quarz an.« (Anfänglicher Ausschlag = —550, nach 2 Minuten: —15, nach 10 Stunden: 1.)

War die erregende elektromotorische Kraft nur 19 Volts, so verschwand die Polarisation schließlich wieder vollständig, bei 1500 Volts war dies nicht mehr der Fall, sondern die Platten zeigten sich dauernd verändert, d. h. bei Anwendung von 19 Volts zeigte sich nun die Erscheinung nicht mehr.

»Ob diese Veränderung auch optische Eigenschaften des Quarzes

---

*) Lehrbuch der Experimentalphysik, 4. Aufl., IV. p. 333.

betrifft, haben wir noch nicht untersucht; mit dem bloßen Auge ist eine Veränderung nicht wahrzunehmen. Durch Abschleifen einer 0,05 mm dicken Schicht von den Endflächen wird der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt; die permanente Veränderung betrifft also das Innere des Quarzes.« . . . .

»Jene Polarisation des erhitzten Quarzes in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe durch eine in dieser Richtung wirkende äußere elektromotorische Kraft lässt sich mit der Deformation eines elastischen Körpers unter der Wirkung eines äußeren Zwanges vergleichen. Dass die Polarisation zum Entstehen längere Zeit gebraucht und nach Entfernung der elektromotorischen Kraft erst nach längerer Zeit verschwindet, entspricht der elastischen Nachwirkung. Die permanente Veränderung unter Wirkung sehr großer elektromotorischer Kräfte entspricht der permanenten Deformation des elastischen Körpers unter Wirkung eines hinreichenden äußeren Zwanges.

»Auch mit dem Verhalten des Eisens unter Wirkung einer äußeren magnetisirenden Kraft ließe sich eine Parallele ziehen.«

b) Zerreissende Entladung.

Steigert man die Potentialdifferenz der Belegungen eines Condensators immer höher, so tritt schließlich Selbstentladung, dauernde Durchbrechung des Dielectricums unter Funkenbildung ein. Einige interessante Versuche hierüber in sehr dicken Gläsern theilt W. Holtz (1876) mit. Die Funkenbahn ist hiernach in ähnlicher Weise wie die Bahn eines Blitzes zackig und gekrümmt und zuweilen äußerst eng. »Ich habe Büschellinien beobachtet, welche nach ungefährer Schätzung kaum eine Dicke von $^1/_{300}$ mm erreichten, während die Funkenbahn, die man bei Anwendung einer kleinen Flaschenentladung erhält, von den zahlreichen Glassprüngen abgesehen, etwa 1 mm dick sein mag.« . . . . »Die Entladung in Glas bringt keinen Schall hervor, wie diejenige in Luft, höchstens ein puffendes Geräusch, wie wenn wir sonst eine Flaschenentladung durch eine feuchte Schnur verzögern. Fast gänzlich erstirbt jeder Ton, wenn wir das Glasstück an beiden Seiten einkitten, damit die Entladung nirgends eine wenn auch noch so kleine Luftstrecke zu passiren hat.«

Um die Bahn des Funkens näher prüfen zu können, ließ W. Holtz denselben durch ein Packet von Glasplatten, welche durch Harz dicht mit einander verkittet waren, durchschlagen, löste dann die einzelnen Platten durch Erwärmen des Ganzen von einander ab und untersuchte sie mit Hülfe des Mikroskops. »Nach längerem Studium glaubte ich drei Arten von Funkenbahnen unterscheiden zu müssen. Erstens solche,

welche sich vor der übrigen Glasmasse nur durch eine matte und dunklere Färbung auszeichneten; dies waren meistens die Bahnen der Büschelentladungen. Zweitens solche, welche neben dieser Färbung eine mehr oder weniger zusammenhängende Reihe kleiner runder, schwach durchsichtiger Körperchen erkennen ließen; dies waren meistens die Bahnen sehr schwacher Funkenentladungen oder stärkerer, welche verzögert waren. Drittens solche, welche sich als eine gleichförmige, scheinbar mit Glasstaub gefüllte und rings von Glassprüngen eingeschlossene Röhren kennzeichneten; dies waren im Allgemeinen die Bahnen stärkerer unverzögerter Entladungen.«

Im polarisirten Lichte erwiesen sich wie zu erwarten die der Funkenbahn nächstgelegenen Stellen doppeltbrechend. Der Schluss, zu welchem Holtz nach allen diesen Beobachtungen kommt, ist der, dass die sogenannte mechanische Wirkung der Entladung auf einer plötzlichen Zersetzung oder Dampfbildung beruhe.

Bei Krystallen ist die Funkenbahn, wie zu erwarten, regelmässig orientirt. Versuche hierüber wurden von Marangoni (1887) angestellt. Eine Kalkspathplatte (durch Spaltung erhalten) wurde in gerader Linie in der Richtung der Hauptaxe durchbohrt. Längs des cylindrischen $^1/_3$ mm dicken Kanals erstreckten sich in die Krystallmasse hinein Sprünge in zwei zu einander senkrechten Ebenen, von welchen die eine den Hauptschnitt bildete.

Steinsalzplatten wurden ebenfalls geradlinig, senkrecht zu den Würfelflächen, durchbohrt und die Sprünge waren den letzteren parallel. Im polarisirten Lichte zeigten sie lebhafte Doppelbrechung rings um den Funkenkanal, welche bei Kalkspath fehlte.

c) Elektrolyse von Krystallen.

Die meisten Krystalle, welche die Elektricität gut leiten, leiten sie metallisch. Es gehören dahin in erster Linie die Krystalle der Metalle selbst und außerdem vorzugsweise Schwefelverbindungen der Metalle (Faraday 1833), wie z. B. die in der Natur vorkommenden Sulfide: Bleiglanz, Schwefelkies, Zinnkies, Kupferkies, Kupferglanz und Grauspießglanzerz.

Von den künstlich dargestellten Schwefelmetallen ist nach G. Karsten (1847) Realgar Leiter oder Nichtleiter, je nachdem er auf nassem oder trockenem Wege dargestellt wurde. Umgekehrt verhalten sich Schwefelzink und Schwefelcadmium. Leiter sind ferner die Sulfide von Gold, Silber, Wolfram (auf nassem Wege dargestellt) und die Sulfide von Kupfer, Zinn, Blei, Wismuth und Eisen — gleichgültig, ob auf nassem oder trockenem Wege dargestellt. Schwefelquecksilber leitet in der schwarzen

Modifikation, dagegen nicht in der rothen (Zinnober). Schwefelantimon leitet in krystallinischem Zustande, dagegen nicht in amorphem.

Bereits Hittorf (1851) hat nachgewiesen, dass Cu_2S und AgS im festen Zustande elektrolytisch leiten, später haben Beetz, Buff, E. Wiedemann dasselbe nachgewiesen. Insbesondere aber hat Gross auf Veranlassung von v. Helmholtz (1877) bei einer großen Anzahl fester Salze den Nachweis geführt, dass Polarisation der Elektroden eintritt, somit die Leitung eine elektrolytische sein muss.

Im Allgemeinen lässt sich die Regel aufstellen, dass die Leitung eine metallische ist, wenn der Widerstand mit der Temperatur zunimmt, dagegen elektrolytische, wenn das Entgegengesetzte der Fall ist, wie namentlich bei Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Zinnsulfür (Faraday 1833). Von besonderem Interesse ist insbesondere das von Hittorf näher untersuchte Verhalten von Schwefelkupfer.

Hittorf (1851) schreibt darüber: »Das Halbschwefelkupfer leitet den galvanischen Strom als Elektrolyt, es wird von demselben so zerlegt, dass Kupfer am negativen, Schwefel*) am positiven Ende des Cylinders sich ausscheidet. Ein Grove'sches Element genügt, um diese Wirkung deutlich hervorzurufen, wenn man dem Cylinder eine Temperatur von über 110° C. giebt. Das Kupfer tritt meist in drahtförmigen Gestalten auf; es drängen sich aus dem Inneren Büschel von Haaren hervor, die stärker, wie die eben durch freiwillige Zersetzung erhaltenen, sind. Sie erscheinen besonders zierlich, wenn man sie unter dem Mikroskope betrachtet. Im Innern der Masse findet sich das Kupfer in der Form von Blättchen. Die Ausscheidung beginnt am äußersten negativen Ende und rückt dem positiven zu. Der Cylinder berstet und zerklüftet an dieser Stelle und bricht nicht selten entzwei.«

Früher (pag. 170) wurde der hohen thermoelektrischen Kraft des erhitzten Halbschwefelkupfers Erwähnung gethan. Vielleicht hängt damit folgende Beobachtung von Hittorf (1851) zusammen:

»Als ich einen Cylinder desselben in wohlgetrocknetem, reinem Kohlensäuregas über der Lampe glühte, wuchsen auf seiner Oberfläche aus einer Menge von Punkten höchst zierliche Kupferhaare hervor. Sie werden nicht selten 3—4‴ lang, krümmen und gruppiren sich zu Locken; es entstehen die sonderbaren Bildungen, welche auch im Mineralreiche vorkommen und so sehr an die Produkte der organischen Natur erinnern. Es entweicht hierbei kein Schwefel, kein Gewichtsverlust findet statt, dagegen zeigt der Cylinder nach dem Erkalten einen weit kleineren Widerstand. Demnach zersetzt sich ein Theil des Halbschwefelkupfers in freies Kupfer und Einfachschwefelkupfer.«

---

*) Der aber sofort in Einfachschwefelkupfer übergeht.

Vielleicht gehören hieher ferner die von Liversidge, Hutchings, Readwin und Collins beobachteten sogenannten Mooskrystalle bei Metallen. Blumenkohl ähnliche Formen von Gold wurden z. B. erhalten beim Rösten von goldhaltigem Misspickel oder durch Zusammenschmelzen von Gold mit künstlich hergestelltem goldhaltigem Misspickel. Spiralig gewundene Silberkrystalle entstanden bei Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers und beim Erhitzen von Schwefelsilber in Wasserdampf und Wasserstoff. Mooskupfer entstand beim Erhitzen von Schwefelkupfer in Wasserstoff und auch an den frischen Bruchflächen von geschmolzenem, noch nicht völlig erstarrtem Kupfer.

Mit eingehenden Versuchen über die Größe des Widerstandes fester Schwefelmetalle und des Psilomelans hat sich F. Braun (1864, 1877 und 1878) befasst, ferner auch H. Meyer (1880). Es scheint indess, dass in Folge der Veränderungen an den Contaktstellen sich keine sicheren Resultate erhalten lassen.

Von den Haloidsalzen sind namentlich Leiter: Quecksilberjodid in der gelben Modifikation, Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorblei (Beetz, 1854 und E. Wiedemann, 1875) und die Haloidsalze des Silbers (W. Kohlrausch, 1882).

W. Kohlrausch fand besonders gute Leitungsfähigkeit bei »amorphem« Jodsilber. Meinen eigenen Untersuchungen zufolge (pag. 165) ist aber dieses Jodsilber thatsächlich nicht amorph, sondern regulär (oktaedrisch) krystallisirt, so dass es ebenfalls hierher zu zählen ist. Der Strom kann relativ lange durch dasselbe hindurchgeleitet werden, obschon sich an der Anode eine isolirende Schicht von Jod ausscheidet, weil bei der hohen Temperatur, bei welcher die reguläre Modifikation unter gewöhnlichem Druck allein bestehen kann, sich diese Schicht allmählich verflüchtigt und so die Continuität der Leitung von Neuem hergestellt wird. Indess ist es auch möglich, den Strom in ungeschwächter Stärke beliebig lange hindurchzuleiten, wenn man sich eines Kunstgriffes bedient, der bei Elektrolyse von Flüssigkeiten seit langer Zeit angewandt wurde, bei festen Körpern aber erst sehr spät, zuerst von Warburg (1884) gebraucht wurde, nämlich Elektrolyse zwischen Elektroden des gleichen Metalls, d. h. von Silber. Alles an der Anode sich ausscheidende Jod verbindet sich dann mit dem Metall der Anode zu Jodsilber, so dass die Anode beständig kleiner wird, während die Kathode entsprechend wächst. Warburg hat nun bei der Elektrolyse des Glases unter analogen Verhältnissen gefunden, dass während dieses elektrolytischen Processes der Elektrolyt (das Glas) nicht nur seiner Menge, sondern auch seiner Form und Lage nach durchaus unverändert bleibt, dass also der Vorgang ganz so stattfindet, als

würden nur unendlich feine Partikelchen der Anode durch unendlich feine Poren des Glases hindurchgeschleudert und von der Kathode festgehalten. Selbst mikroskopisch untersucht zeigte eine Glasplatte (Stück eines Reagenzglases) nicht die mindeste Veränderung, nachdem der Strom mehrere Stunden lang dieselbe passirt und sehr beträchtliche Mengen von Natrium hindurchgegangen waren. Es ist diese mit unserem gewohnheitsmäßigen Gefühl von der Undurchdringlichkeit fester Körper so wenig harmonirende Thatsache derart auffallend, dass man sich versucht fühlt, nach einer anderen Erklärungsweise zu suchen, und bei Glas lässt sich auch mit einigem Zwange eine solche finden. Glas leitet erst bei einer ziemlich hohen Temperatur, und es ist bekannt, dass bei stetig steigender Temperatur das feste Glas ganz allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so dass es unmöglich ist, einen bestimmten Schmelzpunkt anzugeben. Man könnte nun vermuthen, dass das feste Glas eigentlich nur eine sehr zähe Flüssigkeit sei und das Wandern des Natriums sich durch die inneren Bewegungsvorgänge erkläre, die wir gewohnt sind den Flüssigkeiten zuzuschreiben. Ebenso kann man bei der oben erwähnten Beobachtung von Hittorf darüber zweifelhaft sein, ob nicht etwa die gegossenen Stangen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber ganz oder theilweise ebenso aus einer glasigen amorphen, sehr zähen Flüssigkeit bestanden, zumal da die Leitungsfähigkeit auch hier erst bei höherer Temperatur eintritt.

Mikroskopische Beobachtungen, welche ich selbst bei dem durchsichtigen Jodsilber anstellte, zeigen nun aber, dass alle derartigen Vermuthungen unzutreffend sind. Das früher für amorph gehaltene reguläre Jodsilber ist sicher krystallinisch und es findet thatsächlich ein Wandern des Silbers durch die Krystalle hindurch statt, ohne dass im mindesten deren Struktur gestört oder auch nur für einen Moment die Durchsichtigkeit, Farbe oder Dichtigkeit verändert würden. Wie durch Zauber wandert durch den klaren Krystall das undurchsichtige glänzende Silber von der einen zur andern Seite, ohne dass wir im Geringsten etwas von der Strömung durch die feste Jodsilbermasse hindurch sehen können; wir beobachten nur das Resultat, dass das Silber auf der einen Seite verschwunden, auf der andern angehäuft, der Jodsilberkrystall dagegen ganz unverändert geblieben ist.

Würde man also einen Jodsilberkrystall etwa zwischen zwei federnde Silberelektroden einklemmen, so würde die Anode fortwährend dünner, die Kathode dicker werden, das Silber der Anode also im Sinne des positiven Stromes durch den Krystall hindurchwandern, während der Krystall selbst durch die Federkraft der Elektroden in gleichem Maße im Sinne des negativen Stromes zur Anode hin verschoben würde, so

dass der Zwischenraum in stets gleicher Weise vollkommen ausgefüllt bliebe.

Würde man umgekehrt zwischen zwei als Elektroden dienende Jodsilberkrystalle einen Silberstab als Brücke einklemmen, so würde dieser an der Anode, wo er selbst Kathode ist, wachsen*), an der Kathode dagegen abnehmen, somit, da der Stand der Elektroden als unverrückbar vorausgesetzt ist, sich im Sinne des positiven Stromes verschieben, im gleichen Sinne, wie auch das Silber in unsichtbarer Form durch die Krystalle hindurchwandert, gerade als ob der unsichtbare Silberstrom in der Anode beim Heraustreten sich zum sichtbaren Silberstab verdichtete und dieser sichtbare Silberstrom an der Kathode sich wieder in unsichtbare Fäden zertheilt, durch die Masse der Kathode hindurch fortsetzte.

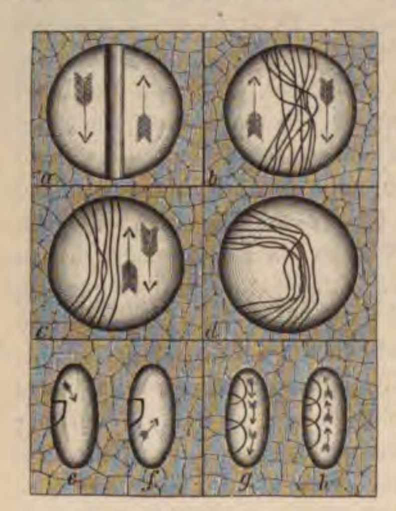
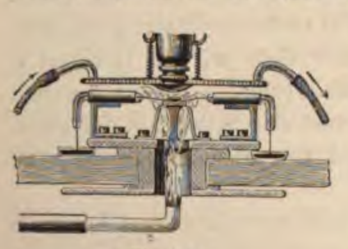


Fig. 102.

Wird die Richtung des Stromes umgekehrt, so kehrt sich auch die Richtung des Silberstromes, also die Bewegung des Silberstäbchens um, und würde die Umkehr des Stromes in regelmäßigen Intervallen etwa durch einen constant rotirenden Commutator bewirkt, so müsste genau in demselben Takte auch das Silberstäbchen zwischen den Elektroden sich hin- und herwiegen.

Daran würde sich selbst nichts ändern, wenn Zweigleitungen von Jodsilber zwischen den Elektroden angebracht würden, d. h. wenn das Silberstäbchen in der Richtung der Stromlinien in den Hohlraum einer festen Jodsilbermasse eingeklemmt wäre (Fig. 102 *a*), ja die Beobachtung gestaltet sich gerade in diesem Falle besonders einfach.

Ich führe den Versuch in folgender Weise aus:


Fig. 103.

Einige Milligramm Jodsilber werden auf einem quadratischen Glasplättchen von 1 cm Seite geschmolzen und auf den in Fig. 103 abgebildeten Objekttisch gebracht. Derselbe besteht aus einer dicken, in der Mitte durchbohrten Messingplatte, auf welche das von drei dünnen Stützen getragene Objekttischchen

*) Ob als Krystall?

aufgeschraubt ist. Zu beiden Seiten der Platte sind Träger mit federnden Hülsen angeschraubt, in welche sich die durch Glasröhrchen isolirten Elektroden aus feinem am Ende plattgeschlagenem Platindraht einschieben lassen. Die herabgebogenen äußeren Enden dieser Elektroden tauchen in flache Quecksilbernäpfe, welche hinreichend breit sind, um ohne Störung des Contakts die Platte auf dem Objekttisch des Mikroskops verschieben zu können. Die Quecksilbernäpfe werden mit den Polen einer starken Thermosäule verbunden und in die Leitung eine als Interruptor und Commutator dienende Wippe eingeschaltet.

Um das Objektiv des Mikroskops vor Zerstörung zu bewahren, wird ein von Wasser durchflossener Schirm mittelst zweier Federn angehängt. Derselbe ist in Fig. 103 im Durchschnitt abgebildet und wohl ohne weitere Erklärung verständlich. Der nicht unmittelbar mit Wasser in Berührung stehende Vorsprung auf der unteren Seite desselben muss so warm werden, dass keine Condensation des durch die Flamme erzeugten Wasserdampfes stattfinden kann, da solches Condensationswasser in Tropfen herunterrinnt und das Präparat vernichtet; auch soll einem Beschlagen der Objektivlinse vorgebeugt werden, da dieses zu Irrthümern führen kann.

Zu große Wasserschirme hindern bequemes Arbeiten, insofern das Präparat schwer zugänglich ist, zu kleine lassen allzuviel heiße Gase nach oben strömen, so dass das Beobachten unangenehm wird. Zweckmäßig ist daher die Combination eines kleinen, das Objektiv ganz umhüllenden Schirms und eines weiter oben angebrachten größeren, die mit einander vortheilhaft so durch Röhren in Verbindung gesetzt werden, dass das frische Kühlwasser erst den unteren, der Erhitzung am stärksten ausgesetzten durchfließt und dann in den oberen, größeren, an der einen Seite ein-, an der entgegengesetzten austritt.

Die passendste Vergrößerung ist etwa 100fache und zwar muss das Objektiv möglichst große Distanz vom Objekte besitzen*).

Das Glasplättchen mit dem geschmolzenen Jodsilber wird also auf das Tischchen gelegt, die etwas federnden Elektroden aufgelegt und schließlich das Ganze mit einem dünnen Deckgläschen bedeckt. Nun wird die Gebläseflamme untergeschoben und erhitzt, bis das Jodsilber abermals schmilzt und der capillare Raum unter dem Deckgläschen sich hinreichend gleichmäßig mit der Masse erfüllt. Zweckmäßig wird gleichzeitig von oben mit einer zweiten Gebläseflamme erhitzt, so dass das Deckgläschen weich wird und sich möglichst dicht an die Unterlage anschmiegt.

Man lässt hierauf die Temperatur des geschmolzenen Jodsilbers so

---

*) Siehe auch pag. 136.

weit sinken, dass Erstarrung (in Form regulärer Krystalle) eintritt, wobei die rothe Farbe der Masse in ein intensives Gelb übergeht, und sendet nun einen Strom hindurch. Alsbald sieht man an der Kathode sich Silber ausscheiden, an der Anode Jod, und zwar erscheint das Jod als verwaschene braune Zone, nicht in Form von Krystallen. Der Strom ist indess nur von kurzer Dauer, das Wachsthum der Silberdendriten wird immer langsamer und hört bald ganz auf. Kehrt man den Strom wiederholt um, so erfüllt sich das ganze Gesichtsfeld mit Silberdendriten, resp. vereinzelten Silbertheilchen, welche je nach der Richtung des Stromes vorwärts oder rückwärts kriechen.

Das erste, was hier merkwürdig erscheint, ist der Umstand, dass das ausgeschiedene Jod sich löst, während doch das Jodsilber krystallisirt ist und in einem Krystall Lösung unmöglich ist. Um über die Natur dieser Lösung näheren Aufschluss zu erhalten, ließ ich die Temperatur sinken, bis das Jodsilber sich in die gewöhnliche hexagonal krystallisirende Form umwandelte. Da die Platinelektroden die Wärme schneller fortleiten, als Glas, stellt sich an diesen zuerst die niedrige Temperatur her, und man sieht die weißen hexagonalen Krystalle von den Elektroden aus wachsen. An der Anode wird die braune Zone des gelösten Jods von den sich bildenden Krystallen rasch fortgeschoben und verschwindet allmählich gänzlich. Lässt man durch Erwärmen die Umwandlung rückwärts gehen, so färbt sich die ganze Masse rein gelb und jede Spur von Jod verschwindet. Es ist noch zu bemerken, dass die Umwandlung des Jodsilbers in die hexagonale Form bekanntlich von einer beträchtlichen Ausdehnung hergeleitet ist, so dass selbst ein sehr dickwandiges Capillarrohr, in welches man flüssiges Jodsilber eingesaugt hat, nach der Erstarrung bei der Umwandlung der Länge nach in mehrere Sektoren zersprengt wird.

Für den vorliegenden Versuch hat diese letztere Erscheinung die Bedeutung, dass das Deckgläschen durch die hexagonale Schicht gehoben wird, überhaupt die weiße Schicht höher ist als die übrige gelbe, reguläre Masse. Das Fortwandern der gelösten Jodschicht entspricht also ganz der Annahme, das Jod sei in einer sehr dünnen, flüssigen Schicht, welche das feste Jodsilber bedeckt, gelöst und werde beim Entstehen der hexagonalen Modifikation von dieser zurückgedrängt. Thatsächlich stellte sich bei genauer Beobachtung das Vorhandensein einer solchen dünnen, farblosen flüssigen Schicht ganz deutlich heraus, wie im Folgenden noch näher besprochen werden soll. Diese farblose Substanz ist vermuthlich eine Verbindung des Jodsilbers mit der Glassubstanz, ihre Menge ist aber meist so unbedeutend, dass sie sich völlig der Beobachtung entzieht. Die Elektrolyse würde also so lange dauern, bis diese Flüssigkeit vollkommen mit Jod gesättigt ist und sich festes Jod auszu

scheiden beginnt, welches rings um die Anode eine isolirende Hülle bildet und den Durchgang des Stromes hindert.

Was die Vorgänge an der Kathode anbelangt, so beobachtet man in der Nähe der Silberdendriten eine eigenthümliche Veränderung der Masse. Hat nämlich das Jodsilber einmal eine Umwandlung durchgemacht und ist durch Erwärmen wieder in den regulären Zustand übergeführt worden, so zeigt es sich erfüllt von sehr zahlreichen kleinen Hohlräumen, indem bei der Contraktion der Masse nicht mehr alle Stellen völlig ausgefüllt werden. Beginnt nun der Strom zu cirkuliren, so sieht man (Fig. 104 *a*) die Silberdendriten entstehen und um jeden Dendriten einen klaren Hof, in dem die Vacuolen verschwunden sind. Außerdem zeigt sich, wenigstens zu Anfang, eine deutliche Verschiebung der Masse, das, obschon krystallisirte, nach Art von Wachskrystallen zähe und leicht deformirbare Jodsilber wird vorgeschoben, es zieht sich aber alsbald wieder in seine frühere Lage zurück, sobald man den Strom umkehrt und dadurch die Silberdendriten zum Verschwinden bringt. Die erst verschwundenen Hohlräume entstehen nun aufs neue und zudem in verstärkter Anzahl, wie Fig. 104 *b* zeigt. Die Gewalt, mit der diese Verschiebung von statten geht, ist so beträchtlich, dass alsbald die Adhäsion des Deckglases zum Jodsilber überwunden wird, also sich in Folge der Hebung des Deckglases über der angehäuften zurückgedrängten Masse eine keilförmige Luftschicht bildet, und somit ein System Newton'scher Ringe entsteht, welches sich rasch in dem Maße, als sich die Silberausscheidung häuft, ausbreitet, bis endlich das Deckglas ganz von der Masse getrennt ist und nur noch lose aufliegt. Kehrt man nun wiederholt den Strom um, so schießen sehr rasch Schwärme von Silbertheilchen, je nach der Richtung des Stromes, bald hierhin, bald dorthin. Eine Deformation des Jodsilbers durch diese Silbertheilchen ist nicht mehr zu beobachten, und schon die Schnelligkeit ihrer Bewegungen weist darauf hin, dass sie sich nicht in der Masse, sondern auf derselben bewegen, in dem capillaren lufterfüllten Raume zwischen Jodsilber und Deckglas. Sobald bei sinkender Temperatur Umwandlung in die hexagonale Form eintritt, hört die Bewegung auf. Hindert man die Umwandlung durch Vermischen des Jodsilbers mit etwas Chlor- oder Bromsilber, so dauert die Wanderung der Silbertheilchen auch bei niedriger Temperatur noch lange fort.



Fig. 104.

Dass thatsächlich die Silbertheilchen nicht in, sondern auf dem festen Jodsilber fortkriechen, kann man sehr schön bei zufällig eingeschlossenen Luftblasen sehen, falls ein Theilchen am Rande einer solchen Luftblase in diese hinein fällt. Die Figuren 102 *c*—*h* zeigen vier verschiedene

Phasen einer solchen Erscheinung. Kommt ein Theilchen an den Rand einer Luftblase, so erhält es zunächst auf seiner negativen Seite einen Stiel, nach Umkehr des Stromes erhält es einen zweiten Stiel auf der entgegengesetzten Seite, der frühere Stiel bleibt zum Theil stehen, vermuthlich weil ein Theil des ausgeschiedenen Jods nicht wieder gebunden wird, sondern sich in die Luftblase verflüchtigt und auf solche Weise bilden sich also mehr oder weniger geknickte oder zerknitterte U-förmige Bogen, welche in gleichem Takte, in dem man den Strom commutirt, sich hin und her wiegen. Bald finden sich noch mehr ein, und die Blase erfüllt sich längs ihres Randes mit einer Reihe von Silberbogen, die sich fortwährend drehen, vom einen Ende abnehmend, am anderen zunehmend und sofort die Rotationsrichtung ändernd, wenn der Strom seine Richtung umkehrt. In der Regel zerfasern sich allmählich diese Bogen in mehrere, und bei großen Luftblasen bilden sich oft sehr complicirte vielfach verästelte Gebilde. Bei längerer Dauer des Stromes nehmen schließlich die Fäden diametrale Lage an, etwa wie Fig. 102 *b* zeigt. Je nach der Richtung des Stromes verschieben sie sich in der Richtung des einen oder anderen Pfeils, ganz wie es die eingangs erwähnte Theorie fordert. Die Contaktstellen der Fäden mit der Jodsilbermasse bleiben während des elektrolytischen Processes durchaus ungeändert. Man beobachtet weder eine Corrosion derselben, noch Bedeckung mit Flüssigkeit, noch oberflächliche Schmelzung. Die Fäden wachsen am einen Ende aus der vollkommen durchsichtigen festen krystallisirten Masse ohne allen Uebergang heraus und ziehen sich am anderen Ende in dieselbe hinein, daselbst ebenso ganz spurlos verschwindend, ohne dass die Struktur des Krystalls sich in irgend einer Weise änderte.

Dass solche Silberfäden während ihres Wachsthums eine sehr beträchtliche Kraft ausüben und Arbeit leisten können, geht nicht allein daraus hervor, dass sie sich selbst verbiegen und krümmen, falls ein Hindernis ihrer Verlängerung entgegensteht, sondern insbesondere auch daraus, dass sie im Stande sind, unter Umständen sprengend zu wirken. Eine solche Sprengwirkung lässt sich beobachten, wenn dem Jodsilber eine Spur Bromsilber beigemischt wird. Es bildet sich dann eine leichter schmelzbare Mischung, welche noch flüssig bleibt, wenn die Hauptmasse bereits erstarrt ist und den Zusammenhang der einzelnen Jodsilberkrystalle lockert. Die Silbertheilchen kriechen dann, wie bereits früher bemerkt, in den Spalten zwischen den Krystallen fort und erweitern dieselben derart, dass die einzelnen Körner isolirt werden und nur durch die Silberfäden miteinander in Verbindung stehen. Das Ganze gleicht schließlich einem Ameisenhaufen, alles bewegt sich durcheinander, und kaum hat ein Körnchen einen Haltpunkt gefunden, so wird es bei Umkehr des Stromes wieder fortgeschleudert. Fig. 105 zeigt zwei Luft-

blasen, welche ursprünglich durch einen Streifen festen Jodsilbers getrennt waren. Dieser Streifen ist jetzt gerade in Auflösung begriffen, man sieht die Silberfäden sich hindurchschlängeln und die einzelnen Körner auseinander treiben.

In Folge des Stromdurchgangs wird natürlich bei der Wanderung der Silberfädchen auch Wärme erzeugt. Unter günstigen Umständen, d. h. bei passendem Mischungsverhältnis von AgJ und $AgCl$ (oder $AgBr$) und geeigneter Stromstärke, kann die so entwickelte Wärme ausreichend sein, um die Masse in der Nähe der Silbertheilchen zu schmelzen und man sieht dann letztere, wie Fig. 106 zeigt, in den hierdurch entstehenden, mit Flüssigkeit erfüllten Canälchen hin- und herwandern.



Fig. 105.

Befindet sich ein kleiner Tropfen der oben erwähnten farblosen Flüssigkeit in dem gelben Jodsilber eingeschlossen, so sieht man denselben in der Richtung des positiven Stromes fortwandern, also entgegengesetzt der Richtung der Silberfäden. Sind in einem Präparat zahlreiche solche Tröpfchen und Silberfäden vorhanden, so ist der Contrast der Wanderung sehr auffällig. Alle Silbertheilchen wandern im einen Sinne fort, alle Tröpfchen im anderen. Kehrt man die Stromrichtung um, so geschieht dies in gleicher Weise bei allen wandernden Theilchen, und bei vielfacher Wiederholung wird durch das Hin- und Herschieben der Tröpfchen die Masse derart durchfurcht, dass die einzelnen Krystalle völlig ihre Form und Struktur verlieren und sich das Ganze in ein sehniges Aggregat verwandelt. Die Sehnen haben dabei die Richtung der Stromlinien und erscheinen um jede Luftblase abgelenkt. In einem größeren Tropfen weißer Flüssigkeit gewinnt der Vorgang den Anschein, als ob das Jodsilber jeweils auf der negativen Seite schmelze, auf der positiven erstarre. Dass das Flüssigwerden am negativen Pol keine wirkliche Schmelzung ist, sondern wahrscheinlich auf Lösung des Jodsilbers in der weißen Flüssigkeit in zwei verschiedenen Mengenverhältnissen beruht, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass diese Lösung heller gelb gefärbt ist als das feste Jodsilber, während das geschmolzene weit dunkler, geradezu roth erscheint.



Fig. 106.

Auffallend ist, dass die sich am positiven Pol bildenden Jodsilberkrystalle einer beträchtlichen Deformation unterliegen. Fig. 107*a* (S. 232) zeigt z. B. eine in Bildung begriffene Gruppe von Jodsilberkrystallen, Fig. 107*b* dieselben Krystalle etwas später, nachdem sie deformirt wurden. Durch

dieses Strecken und Auseinanderzerren der einzelnen Krystalle ist auch die Bildung des sehnigen Gefüges bedingt, dessen soeben Erwähnung gethan wurde.

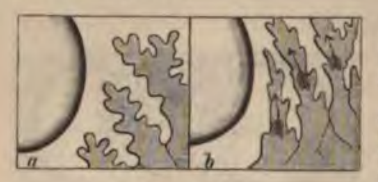


Fig. 107.

Es möge schließlich noch auf eine Untersuchung von Grätz (1886) hingewiesen werden, welche bezweckte, aus der Aenderung der elektrischen Leitungsfähigkeit Schlüsse zu ziehen, ob »eine Polymerisation oder Allotropie oder gar Krystallisation« durch allseitigen Druck bei festen Körpern hervorgebracht werde, die aber noch nicht zu klaren Ergebnissen führte, da die beobachtete Vermehrung der Leitungsfähigkeit auch durch Vermehrung der Anzahl der Berührungspunkte der einzelnen Partikelchen bedingt sein kann. Immerhin wäre daraus zu schließen (falls nicht etwa hygroskopische Eigenschaften in Betracht kommen), dass die meisten Salze im festen Zustande elektrolysirt werden können.

Die Veränderungen, welche ein Körper durch Elektrolyse erleidet, geben zu weiteren Betrachtungen über die Definition eines Körpers Anlass.

Wird Jodsilber zwischen Platinelektroden zersetzt, so scheidet sich an der Kathode Silber, an der Anode Jod aus, und wir können, wenigstens für ein mehr oder minder eng begrenztes Gebiet annehmen, dass die Ausscheidungsprodukte, sowie auch das Jodsilber selbst, in Form einheitlicher Krystalle vorhanden seien. Gemäß der früheren Definition (pag. 2 und 33) liegen also drei Körper vor, von welchen zwei durch Einwirkung des elektrischen Stromes aus dem dritten entstanden sind.

Dass ein fester Körper aus einem anderen entstehen kann, lehrten bereits die Umwandlungserscheinungen enantiotroper und monotroper Modifikationen und ohne weitere Rücksichtnahme auf andere Erscheinungen könnten wir den Vorgang der Elektrolyse zunächst so auffassen, als verwandle sich das Jodsilber am negativen Pol in Silber, am positiven in Jod. Dieser Annahme steht nun aber sofort die weitere Beobachtung entgegen, dass bei Anwendung einer Anode aus Silber diese selbst angegriffen wird und statt des Jods nun Jodsilber auftritt. Offenbar ist aus dem verschwundenen Silber der Anode und dem nicht sichtbar gewordenen Jod sofort Jodsilber entstanden. Jodsilber ist also ein Stoff, der aus zwei anderen Körpern entstehen kann. Wir treffen hier zum ersten Male auf die Bildung einer sogenannten chemischen Verbindung.

Die früher besprochenen Umwandlungserscheinungen konnte man sich so deuten, dass der sich umwandelnde Körper eine neue Erscheinungsform annehme, dass der neue Körper lediglich einen neuen Z

stand des einen Individuums darstelle. Hier indess stossen solche Auffassungen auf Schwierigkeiten. Wohl kann man sagen, das Jodsilber sei nur eine neue Erscheinungsform von Jod und Silber zugleich; wie aber soll man sich vorstellen, dass zwei Individuen sich zu einem vereinigen, dass Jod und Silber nunmehr einen homogenen Körper bilden? Die Unmöglichkeit, sich von solchen chemischen Verbindungen eine Vorstellung zu machen, hat zu der Annahme geführt, dass selbst krystallisirte Stoffe nur scheinbar homogen seien und thatsächlich aus einer unermeßlich großen Zahl ungemein feiner Theilchen (Moleküle) bestehen, die sich unserer Wahrnehmung entziehen. Da nun aber andererseits die Beschreibung der Thatsachen gegeben werden kann, ohne dass wir uns eine Vorstellung über Dinge machen, die wir nicht sehen können, so soll auch hier, ebenso wie früher, auf weitere Ausführung dieser Molekularhypothese verzichtet werden. Wir beschränken uns darauf festzustellen, dass ein homogener Körper aus zwei anderen homogenen Körpern sich bilden kann, dass seine Eigenschaften ganz bestimmte sind uud dass, wie nähere Messungen lehren, die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich Körper (zu einem und demselben dritten Körper) verbinden, durchaus constant siud.

Leitet man denselben Strom hintereinander durch mehrere Stoffe, etwa Jodsilber, Schwefelsilber und Schwefelkupfer, so stehen nach Faraday die Mengen sämmtlicher Zersetzungsprodukte in einfachem unveränderlichem Verhältnis und hängen nur ab von der Stärke des Stromes, welcher sie proportional sind.

Man kann noch die Frage aufwerfen, ob eine chemische Vereinigung zweier festen Körper zu einem dritten nur unter Einfluß eines Stromes möglich ist oder ob sie auch direkt stattfinden könne. In früheren Zeiten glaubte man letzteres verneinen zu können, eine Ansicht, die in dem Satze »corpora non agunt nisi fluida« ihren Ausdruck gefunden hat. Nach neueren Untersuchungen scheint indess eine solche Vereinigung ohne Hinzutreten elektrischer Wirkungen sehr wohl möglich zu sein, sie beschränkt sich aber auf eine unmessbar dünne Schicht an der Grenzfläche, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass eine wirkliche Berührung zweier festen Körper im Allgemeinen immer nur an wenigen Punkten stattfindet. Nur dadurch, dass wir die Körper mit starkem Drucke, welcher sie zum Fließen bringt, gegen einander anpressen, kann ein derartig dichtes Anschmiegen bewirkt werden, um einigermaßen wahrnehmbare Wirkungen zu erzielen.

Nach der Ansicht von W. Spring (1880), welchem man zahlreiche Versuche dieser Art verdankt, ist übrigens auch der Druck an und für sich von Einfluss und die Verbindung tritt nur ein, wenn durch die chemische Verbindung das Volumen der gesammten Masse kleiner wird.

Zur Ausführung der Versuche dient der oben (pag. 107) beschriebene Compressionsapparat. Einige Beispiele sind:

1) Kupferfeilspähne mit Schwefel. Bei der Compression wandert der Schwefel zum Kupfer und bildet Kupfersulfür. Ist Schwefel im Ueberschuss, so sieht man die Kupferspähne in Schwefelkupfer verwandelt in den überschüssigen Schwefel eingebettet*).

2) Quecksilberchlorür und Kupferfeilspähne. Jedes Kupferspähnchen wird bei 5000 Atm. durch ein Quecksilbertröpfchen ersetzt, und statt des Quecksilberchlorürs findet sich Kupferchlorür.

3) Jodkalium und Quecksilberchlorid. Das Gemenge bleibt bei 2000 Atm. noch weiß, bei größerem Druck entsteht aber das rothe Quecksilberjodid.

4) Jodkalium und Schwefelquecksilber. Das Gemenge schweißt zu einem Block zusammen, indess zeigt sich keine Spur einer chemischer Einwirkung, da sich die Körper nicht unter Volumverminderung umsetzen können.

5) Arsenik mit verschiedenen Metallen, wie Zink, Blei, Zinn und insbesondere Cadmium.

6) Schwefel mit Zink, Eisen, Cadmium, Wismuth, Blei, Zinn, Antimon.

7) Metalle mit einander, wie Zink und Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth u. s. w.

In den meisten Fällen ist es nöthig, den erhaltenen Körper (event. wiederholt) in Pulver zu verwandeln und dieses nochmals zu comprimiren, um deutliche Wirkungen zu erhalten.

d) Wirkungen von Magnetismus.

Ebenso wie die Einwirkungen von Elektricität auf die Struktur der Körper völlig unaufgeklärt sind, gilt dies von der Einwirkung des Magnetismus, und zwar sowohl hinsichtlich der Wirkung auf paramagnetische und diamagnetische Körper hinsichtlich der Vertheilung, Intensität des influenzirten Magnetismus, der Coercitivkraft, wie auch bezüglich der Aenderung anderer Eigenschaften, der Härte, des elektrischen und thermischen Leitungswiderstandes und der Drehung der Polarisationsebene. Da auch hier die Beobachtungen sich fast ausschließlich auf inhomogene Körper beschränken, bei welchen sich keine klaren Resultate erhalten lassen, ist von einer ausführlichen Mittheilung derselben hier abgesehen. Man findet eine reichhaltige Zusammenstellung solcher in dem bekannten Werke von G. Wiedemann, die Lehre von der Elektricität (Braun-

*) Möglicherweise findet übrigens hierbei gleichzeitige Wärmeentwicklung in Folge der chemischen Verbindung statt, welche ausreicht, den Schwefel zu schmelzen.

schweig, 1883). Da seit dem Erscheinen desselben indess wieder mehrere Beobachtungen, welche hier von Wichtigkeit sind, gemacht wurden, so möge wenigstens einiges darüber mitgetheilt werden.

Die erste und auffälligste Wirkung magnetisirender Kräfte ist die Erzeugung des sogenannten permanenten Magnetismus, als deren Ursache man die Coercitivkraft betrachtet. Auf eine besonders interessante Wirkung der Coercitivkraft hat in neuester Zeit Warburg (1880) aufmerksam gemacht. Er beschreibt sie mit folgenden Worten:

»Man habe einem Eisendraht durch eine longitudinale magnetisirende Kraft k_1 ein gewisses permanentes Moment m_0 ertheilt. Lässt man nun auf den Draht magnetisirende Kräfte wirken, die von 0 bis k_1 stetig wachsen und dann von k_1 bis 0 wieder stetig abnehmen, so findet man für dieselbe magnetisirende Kraft k das magnetische Moment größer, wenn k im Abnehmen, als wenn es im Wachsen begriffen ist. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation findet man den Draht in einem stationären Zustande, in welchem sich immer für $k=0$ ein und dasselbe permanente Moment m_0 und für $k=k_1$ ein und dasselbe Moment $m=m_0 + m_1$ ergiebt.«

Warburg macht auch auf die Analogie dieser Erscheinung mit der Wirkung der Reibung bei festen Körpern aufmerksam:

»Man stelle sich auf rauher, horizontaler Unterlage einen Klotz vor, welcher durch eine Feder in einer bestimmten Lage festgehalten wird und lasse nun auf den Klotz, etwa mittelst einer Schnur, Gewichte wirken, welche ihn, entgegen der Federkraft, über die Unterlage fortzuziehen suchen. Lässt man dabei die Gewichte p einen Cyklus von Werthen, etwa von 0 bis p_1 und von p_1 wieder auf 0 zurück durchlaufen, so wird

1) am Ende des Cyklus der Klotz nicht in seine Anfangslage zurückgekehrt, sondern in der Richtung, in welcher die Gewichte p wirken, aus derselben verschoben sein;

2) aber wird die Lage des Klotzes bei demselben Gewicht p eine verschiedene sein, je nachdem p im Wachsen oder Abnehmen begriffen ist.«

Zu den auffälligsten Wirkungen des Magnetismus gehört die Drehung der Polarisationsebene, welche zuerst von Faraday (1846) beobachtet und später sehr vielfach untersucht wurde. Nach Bertin (1849) und Wertheim (1851) wird sie durch einen seitlichen Druck auf das Glas, welcher kaum einen merklichen Gangunterschied erzeugt, aufgehoben. Kerr (1877) beobachtete, dass die Polarisationsebene des Lichtes auch dann eine Drehung erleidet, allerdings nur eine ungemein kleine, wenn das Licht von einem spiegelnden Magnetpol senkrecht zurückgeworfen wird. Hall (1881) fand, dass auch bei Reflexion von Kobalt und Nickel, wenn

damit der Magnetpol bedeckt wird, eine Drehung eintritt. Von ganz besonderem Interesse aber sind die in neuester Zeit von Kundt gemachten Beobachtungen, deren Resultat derselbe in dem Satze zusammenfasst: »Durchsichtige Schichten von Eisen, Kobalt und Nickel drehen im magnetischen Feld die Polarisationsebene von durchgehendem Licht sehr stark. Die Drehung ist bei Eisen für die mittleren Strahlen des Spektrums über 30000 mal größer, als bei Glas von gleicher Dicke. Die Drehung erfolgt bei allen drei Substanzen im Sinne des magnetisirenden Stromes.«

Nach Maggi (1851) sollte unter Einfluss von Magnetisirung die Wärmeleitungsfähigkeit in der Richtung senkrecht zur Magnetisirungsaxe steigen und in derselben sinken, Naccari und Bellati (1876) fanden dies nicht bestätigt, Tomlinson (1878) erhielt eine Veränderung von 6%, Trowbridge und Penrose (1883) wiederholten die Versuche Tomlinson's mit negativem Ergebnis, Battelli (1886) findet dagegen eine Vermehrung der Wärmeleitungsfähigkeit durch Längsmagnetisirung, eine Abnahme durch Quermagnetisirung, doch war diese Aenderung nur äußerst unbedeutend.

Auch der elektrische Widerstand wird bei manchen Metallen durch Magnetismus beeinflusst.

Während Edlund (1854) und ebenso Mousson (1855) keinen Einfluss des Magnetismus auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Eisens constatiren konnten, fand W. Thomson (1856), dass der Widerstand bei Eisen und Nickel in der Richtung der Axe deutlich um etwa $\frac{1}{3000}$ zunehme. Beetz (1866) beobachtete gleichfalls eine Zunahme, ebenso Adams (1875) und de Lucchi (1882). Nach Versuchen von Auerbach (1878) nimmt der Widerstand bei weichem Eisen und Stahl mit der Längsmagnetisirung zu, bei hartem Stahl ab. Herwig (1874) beobachtete ein langsames Anwachsen des Widerstandes bei längerem Durchleiten von Strömen.

Righi (1883) beobachtete auch bei Wismuth einen entgegengesetzten Einfluss des Magnetismus. Faè (1887) fand, dass Antimon sich wie Wismuth, Kobalt wie Eisen und Nickel verhalte. Eingehende Versuche, namentlich bei Wismuth und dessen Legirungen, hat neuerdings van Aubel (1888) ausgeführt*).

W. Thomson (1856) hat zuerst auch eine Aenderung des thermoelektrischen Verhaltens von Eisen durch Magnetisirung nachgewiesen. Strouhal und Barus (1881) bestätigen, dass ein longitudinal magnetischer Eisendraht sich positiv gegen einen unmagnetischen verhält, doch

*) Siehe ferner: Hurion, J. de Phys. (2) IV, 171, 1885; Leduc, ibid. III, 362, 1884 und V, 116, 1886; Goldhammer, Wied. Ann. **31**, 360, 1887; Elie, J. de Phys. 1887; Grimaldi, Beibl. 1887, 472.

ist die thermoelektrische Kraft nur sehr unbedeutend. Aehnliches hat später Tomlinson (1885) bei Kobalt gefunden.

v. Ettingshausen und Nernst (1886) beobachteten eine eigenthümliche Wirkung, die sie »thermomagnetischen Effekt« nennen, bei Platten von *Bi*, *Sb*, *Co*, *Ni*, *Fe*, wenn diese so in ein starkes magnetisches Feld gebracht wurden, dass sie von den Kraftlinien senkrecht geschnitten wurden. Wurde nämlich eine rechteckige Platte von einem Wärmestrom der Länge nach durchflossen und die längeren Seiten mit einem Galvanometer verbunden, so beobachtete man einen constanten galvanischen Strom, sobald der Elektromagnet, zwischen dessen Pole die Platte gestellt war, erregt wurde. Die Richtung des Stromes war von der Richtung des Wärmestromes und der Art der Magnetisirung abhängig. Später (1887) versuchte v. Ettingshausen die Umkehrung der Erscheinung nachzuweisen, ob nämlich in einer von einem Strome durchflossenen Platte durch Einwirkung magnetischer Kräfte eine Ungleichheit der Temperatur hervorgerufen würde, was sich aber insofern nicht bestätigte, als der Sinn der beobachteten Temperaturänderung dem erwarteten entgegengesetzt war. Sehr deutlich zeigte sich dieses neue Phänomen, »der galvanomagnetische Thermoeffekt«, auch in einer Platte von Tellur.

Eigenthümlich ist eine weitere von Nernst (1887) gemachte Beobachtung, dass nämlich in einem gleichförmig erhitzten Kupferstücke die Wärmevertheilung durch den Magnetismus geändert wird. In wie weit diese Erscheinungen und die Wirkung des Magnetismus auf elektrische Ströme in Metallen, das sogenannte Hall'sche Phänomen, auf Aenderungen der Materie oder auf direkte Einwirkung des Magnetismus auf Wärme oder Elektricität zurückzuführen sind, ist vorläufig nicht zu entscheiden*).

10. Zustandsänderungen durch Einwirkung des Lichtes.

Merkwürdig ist, dass auch durch das Licht in festen Körpern im Laufe der Zeit eine Veränderung hervorgebracht werden kann, z. B. wie schon Faraday beobachtete, in Glas. Ausgedehnte Versuche hierüber sind von Thomas Gaffield (1881) ausgeführt worden. Derselbe fand, dass alle farblosen Glassorten mit Ausnahme eines einzigen Flintglases mit der Zeit sowohl durch direktes Sonnenlicht, wie auch durch diffuses Tageslicht eine schwache Färbung annehmen und solche, die schon ursprünglich eine Farbe hatten, dieselbe umändern. So z. B. wird violettes Glas dunkler, bräunliches mehr fleischfarben, fleischfarbiges mehr violett u. s. w. Diese Farbenänderung kann nur dadurch erklärt werden, dass die im Glase enthaltenen Manganverbindungen eine chemische

*) Siehe auch v. Ettingshausen (Wied. Ann. **33**, 126 u. 129, 1888).

Aenderung erleiden, obschon man dies bei der Starrheit der Substanz nicht für möglich halten sollte.

Brame (1853) beobachtete, dass weicher Schwefel unter dem Einflusse des Lichtes rascher krystallinisch wird als solcher, der im Dunkeln aufbewahrt wird, selbst wenn die Temperatur des letzteren höher ist. Schon Nicephore Niépce fand, dass Asphalt im Lichte unlöslich wird und gründete hierauf eine Methode zur Herstellung von Lichtdrucken. Aehnlich verhält sich Kautschuk. Sehr vielfache Verwendung in der Technik findet sogenannte Chromgelatine, d. h. Gelatine mit Zusatz von doppeltchromsaurem Kali, welche bei Belichtung ebenfalls unlöslich wird.

Völlig unaufgeklärt ist bis jetzt das eigenthümliche Verhalten des Selens, dessen elektrischer Widerstand sich durch Bestrahlung vermindert, so lange die Bestrahlung andauert und nach Aufhören derselben seinen früheren Werth wieder annimmt.

Die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes des Selens von der Belichtung wurde zuerst von Mai, W. Smith und Sale (1873) erkannt. W. Siemens (1876) wies nach, dass auf 200° erhitztes Selen, dessen Leitungswiderstand beim Erwärmen zunimmt, am empfindlichsten gegen Belichtung ist. Es zeigt im zerstreuten Tageslicht doppelt so großes, im Sonnenlichte zehnmal so großes Leitungsvermögen als im Dunkeln.

Adams (1875) fand, dass, während die gewöhnliche heiße Flamme eines Bunsen'schen Brenners nur von geringem Einfluss war, die weniger heiße leuchtende Flamme den Widerstand um ein Viertel verminderte. Er fand ferner, dass die Leitungsfähigkeit mit der elektromotorischen Kraft zunimmt (1875) und dass das Licht selbst eine elektromotorische Kraft hervorrufen kann (1877).

Die letztere Eigenschaft wurde namentlich von Kalischer (1887) näher untersucht. Es zeigte sich, dass sie nur dann beobachtet wird, wenn die Selenzelle in ganz bestimmter Weise zubereitet wird. Am wirksamsten erwiesen sich Zellen, bestehend aus einem Kupfer- und Zinkdraht, die parallel nebeneinander auf einen dünnen Streifen Arkansasschleifstein aufgewickelt waren, deren Zwischenraum dann durch geschmolzenes Selen ausgefüllt wurde. Die so hergerichtete Zelle wurde ein- oder mehrmals eine halbe Stunde lang auf 190°—195° erhitzt und zeigte dann die Erscheinung ganz regelmäßig. Wurden die Enden der Drähte mit einem Galvanometer verbunden, so zeigte dieses bei Belichtung der Zelle einen Strom an, der dieselbe Richtung hatte, wie wenn statt Selen verdünnte Schwefelsäure in den Zwischenraum zwischen den Drähten gebracht worden wäre.

Außer der Erregung einer elektromotorischen Kraft beobachtete Kalischer in diesen Zellen auch eine Art Nachwirkung, insofern die

durch Belichtung hervorgebrachte Aenderung des Widerstandes beim Aufhören der Lichtwirkung nicht sofort, sondern erst allmählich rückgängig wurde. Bei länger dauernder Belichtung war auch die Dauer der Nachwirkung größer.

Merkwürdig ist endlich die allmähliche Aenderung der in obiger Weise präparirten Selenzellen im Dunkeln. »Eine Mitte Februar vorigen Jahres hergestellte, aus Kupfer-Zinkdrähten bestehende Zelle hatte einen Widerstand von ca. 6000 S.-E. und war Mitte Mai unverändert. Am 24. Mai war der Widerstand derselben, welche, wie alle übrigen Selenzellen, wenn sie nicht benutzt wurden, stets im Dunkeln aufbewahrt wurde, auf 1645 S.-E. gesunken. Seitdem sank er immer mehr und betrug am 8. September nur noch 54 S.-E. Hiermit hatte die Zelle ihre Lichtempfindlichkeit nahezu eingebüßt, und die elektromotorische Kraft, zu deren Hervorrufung früher die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners genügt hatte, trat jetzt nur unter Einfluss des Sonnenlichtes auf.« Durch Erwärmung auf 190° wurde die frühere Empfindlichkeit wieder hergestellt.

J. Moser (1881) fasst die Wirkung der Selenzellen als eine mikrophonische auf. Das Selen bildet mit den Elektroden nur mangelhaften Contakt. Wird es belichtet, so wird der Contakt in Folge der thermischen Ausdehnung besser. Diejenigen Strahlen werden somit die wirksamsten sein, welche vom Selen am stärksten absorbirt werden. Da das Selen aus einzelnen Kryställchen besteht, welche sich nur unvollkommen berühren, kann auch in ihm selbst mikrophonische Wirkung eintreten.

Bidwell (1885) findet eine gewisse Analogie dieses Verhaltens mit dem einer Mischung von Silber und Schwefelsilber. Die Leitung ist hier eine elektrolytische, und es scheint die Wanderung der Jonen durch Bestrahlung begünstigt zu werden, ebenso wie auch die Verbindung des Silbers mit dem Schwefel, doch ist die Analogie keineswegs eine vollständige.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Krystalle theilt v. Hauer Folgendes mit: ». . . An Krystallen von ameisensaurem Cadmiumoxyd, die längere Zeit dem grellen Sonnenlichte ausgesetzt waren, hatte dieses in Folge eines eingeleiteten chemischen Processes eine mechanische Zerklüftung verursacht. Der Vorgang zeigte sich in der Weise, dass sich zahlreiche Splitter von den Krystallen ablösten und mit einer gewissen Gewalt weggeschleudert wurden, wohl in Folge der Gasentwicklung im Innern der Krystalle. Da letztere sich in hermetisch verschlossenen Gläsern aufgestellt befanden, so konnten jene Gasentwicklungen nur aus durch das Licht eingeleiteten molekularen Bewegungen im Körper der Krystalle resultiren.

»Große Krystalle von ameisensaurem Kupferoxyd-Strontian

erhielten unter gleichen Verhältnissen durch Einwirkung des Lichtes schwarze Flecken und wurden im Verlaufe mehrerer Monate vollkommen schwarz und undurchsichtig. Bemerkenswerth ist, dass die Krystalle bei dieser Farbenumwandlung, die sich bis zum innersten Kerne der voluminösen Individuen fortpflanzte, weder von ihrem sehr lebhaften Flächenglanz, noch von ihrer Consistenz etwas einbüßten.

»In ganz gleicher Weise wurden Krystalle von essig-salpetersaurem Strontian in Folge längerer Einwirkung von Sonnenlicht zersplittert.«

Schultz-Sellack (1871) machte die merkwürdige Beobachtung, dass klare, glänzende Krystalle von Chlor-, Brom- und Jodsilber, welche aus der Lösung in Ammoniak, resp. Jodwasserstoffsäure erhalten worden waren, in einer Atmosphäre von resp. Chlor-, Brom- und Joddampf unter Einfluss des Lichtes eigenthümliche mechanische Veränderungen erlitten. Die Jodsilberkrystalle zerfielen zu Pulver, die Brom- und Chlorsilberkrystalle wurden trübe und verloren ihren Glanz.

H. W. Vogel (1878) macht darauf aufmerksam, dass selbst manche Mineralien im Lichte Veränderungen erleiden, so Chrysopras, Topas und rother Hyacinth. L. Michel (1886) fand, dass hellrothe Krystalle von Hyacinth (von Expailly, Haute-Loire) im Sonnenlichte sehr schnell, im diffusen langsamer rothbraune Färbung annehmen. Rothe Krystalle von Realgar zerfallen nach Vogel, selbst in geschlossenen Glasröhren, in ein gelbes Pulver, vermuthlich indem die Substanz in eine andere Modifikation übergeht. Sehr bekannt ist der Uebergang von gelbem Phosphor in rothen unter Einfluss des Lichtes.

Phipson (1880) beobachtete ein höchst auffälliges photochemisches Verhalten bei einer Mischung von Baryumsulfat und Schwefelzink, welche längere Zeit der Rothgluth ausgesetzt wurde. Die Mischung wurde hergestellt durch Fällen von Zinksulfat mit Schwefelbaryum. Wurde das Glühen nicht allzulange fortgesetzt, so wurde die Verbindung unter Einfluss des direkten Sonnenlichtes ganz schwarz, im Dunkeln dagegen wieder weiß. Glas vermochte die Wirkung des Sonnenlichtes nahezu vollständig zu hindern.

Auch die Phosphorescenzerscheinungen gehören vielleicht hierher. Möglicherweise beruht nämlich das langandauernde Phosphoresciren mancher Substanzen nach der Belichtung (Schwefelcalcium, -Baryum, -Strontium u. s. w.) ebenfalls auf inneren, durch das Licht hervorgebrachten Umlagerungen, welche beim Verweilen der Substanz im Dunkeln unter Lichtentwicklung wieder rückgängig werden. Nähere Untersuchungen hierüber liegen nicht vor und dürften wohl auch mit den jetzigen Hülfsmitteln kaum auszuführen sein.

II. Zustandsänderungen flüssiger Körper.

1. Fluidität.

Wirkt auf einen festen Körper eine Kraft ziehend oder drückend, so ändert der Körper seine Form und zwar entweder nur so lange die Kraft einwirkt, wenn nämlich die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, oder bleibend und dann, wenn nicht etwa durch die Deformation selbst entgegenwirkende Kräfte geweckt werden, mit der Zeit gleichmäßig fortschreitend, der Körper »fließt«.

Charakteristisch für den festen Aggregatzustand ist die Existenz einer Elasticitätsgrenze. Im Gegensatze dazu nennt man flüssige Körper alle diejenigen, deren Elasticitätsgrenze gleich Null ist, bei welchen die geringste Kraft, wenn sie nur lange genug wirkt, ausreicht, jede, auch die größte bleibende Deformation hervorzubringen.

Je nachdem eine bestimmte Kraft eine gegebene Deformation in kurzer oder langer Zeit hervorzubringen vermag oder die Erzeugung einer bestimmten Deformation (mit oder ohne Formänderung, d. h. Strecken und Stauchen oder Torsion) mit gegebener Geschwindigkeit geringe oder große Kraft erfordert, nennt man die Flüssigkeiten leichtflüssig oder zähe. Das Maß der Zähigkeit oder Viscosität bildet die innere Reibung*). Die innere Reibung der Ruhe, d. h. die Elasticitätsgrenze, ist gleich Null.

Je geringer die Viscosität, um so weniger lässt sich eine Flüssigkeit in ihren Eigenschaften einem festen Körper vergleichen, und als vollkommene Flüssigkeit betrachtet man eine solche, deren innere Reibung ebenfalls gleich Null ist.

Wenn nun auch die Elasticitätsgrenze einer Flüssigkeit, wie angenommen, bei Null liegt, so wäre übrigens damit die Möglichkeit, wenigstens in beschränktem Maße, elastische Verschiebungen bei Flüssigkeiten zu erzeugen, nicht ausgeschlossen; wie denn auch bei festen Körpern Kräfte, welche die Elasticitätsgrenze überschreiten und nur kurze Zeit

---

*) Siehe auch pag. 58.

dauern, sehr große Verschiebungen hervorbringen können, welche beim Nachlassen der Kraft größtentheils wieder rückgängig werden, da eben das »Fließen«, die bleibende Deformation, eine bestimmte Zeit beansprucht und die bleibenden Deformationen um so kleiner ausfallen, je kürzer die Zeitdauer der Einwirkung war.

Vielleicht kommen derartige elastische Wirkungen zur Geltung beim Ricochettiren eines flach geworfenen Steines oder eines Geschosses an einer Wasserfläche, doch fehlt dafür der Beweis. Sicher nachgewiesen ist aber, dass in gewissen Fällen bei rascher Deformation von Flüssigkeiten Polarisationserscheinungen auftreten, die nur durch das Vorhandensein innerer Spannungen sich erklären lassen.

So hat schon Mach (1873) bei Glasstäben, die in der Flamme zum Erweichen erhitzt wurden, bei rascher Biegung das Auftreten von Polarisationserscheinungen constatirt, welche ausblieben, wenn die Biegung langsam erfolgte. Ebenso gelang es ihm auch, bei stark eingedickter Metaphosphorsäure oder geschmolzenem Canadabalsam beim raschen Comprimiren unter einer Presse rasch vorübergehende Doppelbrechung zu erhalten. Später hat Maxwell (1874) bei gewöhnlichem halbflüssigen Canadabalsam durch Auf- und Abbewegen eines Spatels ebenfalls Spuren von Doppelbrechung erhalten. Er stellte auch Versuche bei anderen Flüssigkeiten an mittels eines Apparates, der im wesentlichen aus einem innerhalb einer conaxialen cylindrischen Büchse rotirenden Cylinder bestand, welcher die in der Büchse enthaltene zu untersuchende Flüssigkeit durch Reibung in rasche Rotation versetzte. Alle diese, sowie auch spätere Versuche von Wertheim mit tönenden Flüssigkeiten führten indess nur zu negativen Resultaten. Erst in neuester Zeit gelang es Kundt (1881) unter Anwendung eines wesentlich vervollkommneten Maxwell'schen Apparates thatsächlich, selbst bei manchen dünnflüssigen Substanzen, Polarisationserscheinungen aufzufinden, und merkwürdigerweise bei letzteren oft besser als bei zähen. Seine eigenen Worte sind:

»Die Größe der inneren Reibung der Flüssigkeiten ist nicht in erster Linie bestimmend für das Auftreten von Doppelbrechung bei Bewegung der Flüssigkeiten, da solche mit verhältnismäßig kleinen Reibungscoefficienten schon beträchtliche Doppelbrechung zeigen, während andere mit sehr großer innerer Reibung dieselbe nicht erkennen lassen.

»Die Flüssigkeiten, welche selbst bei geringerer innerer Reibung doppeltbrechend werden, gehören zu den sogenannten Colloiden (Leim, Gummi, Collodium) oder zu den Oelen; dagegen ist bei den Lösungen krystallinischer Körper, selbst wenn die innere Reibung sehr erheblich ist, mit den angewandten Mitteln keine Doppelbrechung zu beobachten....

»In Collodiumlösungen liegen die Axen der Doppelbrechung (Schwingungsebenen der durchgehenden Lichtstrahlen) nicht in den von der

Theorie geforderten Azimuthen. Eine Erklärung dieser Anomalie konnte nicht gefunden werden.«

Mögen also auch Einzelheiten noch weiterer Aufklärung bedürfen, so kann durch diese optischen Versuche das Auftreten elastischer Spannungen in Flüssigkeiten bei sehr rascher Deformation immerhin als erwiesen gelten. Zur Annahme solcher Spannungen wurde man bereits in früheren Zeiten durch die Undulationstheorie des Lichtes geführt, da die Fortpflanzung transversaler Wellen nothwendig die Existenz einer Verschiebungselasticität zur Voraussetzung hat, und dem Aether, welcher als Träger der Wellenbewegung gedacht wird, im Uebrigen nicht die Eigenschaften eines festen Körpers zukommen können. Hierbei ist indess wohl zu berücksichtigen, dass jede, auch die schnellste Deformation eine bleibende Verschiebung zurücklassen müsste, was mit den Annahmen der Undulationstheorie nicht übereinstimmt, und andererseits die Beobachtungen über elastische Nachwirkung es als sehr möglich erscheinen lassen, dass auch elastische Formänderungen eine gewisse relativ lange Zeit beanspruchen, so dass ein äußerst kurz dauernder Zwang überhaupt nicht im Stande wäre, eine einigermaßen in Betracht kommende elastische Verschiebung zu erzeugen.

Häufig findet man die, durch schwankende Definitionen bedingte Ansicht, dass bei Flüssigkeiten, ebenso wie die Elasticitätsgrenze, auch die Cohäsion gleich Null sei. Dies ist durchaus nicht der Fall und wir könnten sehr wohl die Flüssigkeiten je nach der Höhe der Spannungsgrenze ähnlich unterscheiden, wie man die festen Körper als harte und weiche unterscheidet, wenn wir ein einfaches Mittel hätten, diese Spannungsgrenze zu messen oder auch nur abzuschätzen. Leider ist dies bis jetzt nicht möglich, doch liegen Versuche vor, welche zeigen, dass die Spannungsgrenze weit höher liegen kann, als es unserem Gefühl entspricht.

Schon Huyghens und Mariotte wussten, dass in sorgfältig ausgekochten Barometern das Quecksilber zuweilen beim Aufrichten des Rohres nicht auf Barometerhöhe herabsinkt, sondern hängen bleibt, ohne ein Vacuum zu bilden, was in neuerer Zeit von J. Moser (1877) bestätigt wurde.

Eingehendere Versuche hierüber sind von Donny (1846) ausgeführt worden. Bei einem derselben brachte er ein 1,3 m langes Schwefelsäuremanometer in Verbindung mit einer Luftpumpe und entfernte die beim Evacuiren im geschlossenen Schenkel aufsteigenden Luftblasen wiederholt durch Neigen des Instruments, wodurch sie in den anderen Schenkel gebracht und durch weiteres Evacuiren beseitigt wurden. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation fanden sich auch nach längerem Stehen keine Luftblasen mehr im geschlossenen Schenkel vor. Man konnte nun aber den Druck im offenen Schenkel auf die äußerste Grenze

vermindern, ohne dass die Schwefelsäure im geschlossenen Schenkel sank. Jedenfalls musste also die Spannungsgrenze der angewandten concentrirten Schwefelsäure höher liegen, als der von einer Schwefelsäuresäule von 1,255 m Höhe — der beobachteten Niveaudifferenz — hervorgebrachte Zug, zumal da selbst durch starkes Anstoßen die Schwefelsäure nicht zum Durchreißen gebracht werden konnte.

Bei Versuchen zur Messung von Dampfspannungen habe ich selbst (1882) ähnliche Beobachtungen gemacht. Ein Barometer, welches oben mit einer Spitze versehen war und dessen Gefäß sich wie bei einer Quecksilberluftpumpe heben und senken ließ*), enthielt etwas Wasser. Durch wiederholtes Heben und Senken des Gefäßes konnte die Luft aus dem Wasser ausgetrieben und durch die Spitze, welche geöffnet und dann wieder zugeschmolzen wurde, entlassen werden. »Es gelingt sehr leicht, die Flüssigkeit so luftfrei zu erhalten, dass sie sehr schön die bekannte Erscheinung des Wasserhammers zeigt und selbst durch den Zug einer Quecksilbersäule von 1200 mm nicht zum Losreißen veranlasst wird. Erst bei Erschütterung folgt in solchen Fällen das Sinken zum normalen Standpunkt.« Auch H. v. Helmholtz (1887) hat in ähnlicher Weise Wasser einem negativen Drucke von mehr als einer Atmosphäre unterwerfen können.

Bei einem anderen Versuche nahm Donny zwei gleiche, meterlange, beiderseits geschlossene Glasröhren (Wasserhämmer), welche halb mit Wasser gefüllt waren, von welchen aber die eine außerdem Luft von gewöhnlicher Dichte enthielt, die andere möglichst von Luft befreit worden war. Wurden beide, nachdem das Wasser in die obere Hälfte gebracht war, vertikal aufgestellt und dann von oben her gestoßen, so löste sich in dem lufterfüllten Rohre die Wassersäule sofort ab, auch wenn der Schlag nur ein sehr sanfter war und obschon von unten die Luft mit dem Drucke von einer Atmosphäre gegen das Wasser drückte. In dem luftleeren Rohre vermochten aber selbst die heftigsten Stöße keine Zerreißung der flüssigen Masse oder deren Loslösung von der Wand des Gefäßes hervorzurufen; die Spannungsgrenze musste also erheblich höher liegen als die stärksten bei diesen Stößen im Wasser auftretenden Spannungen, die von Donny höher als eine Atmosphäre geschätzt werden.

Weniger beweiskräftig ist ein dritter Versuch von Donny, nämlich die Beobachtung eines Siedeverzugs von Wasser bis zu 138°, d. h. bis zu einer Dampftension von ca. 3 Atmosphären. Der Schluss, dass die Spannungsgrenze des auf 138° erhitzten Wassers noch höher als — 3 Atmosphären liegen müsse, würde nur dann berechtigt erscheinen, wenn

*) Siehe später unter Dampfbildung.

wir uns das Sieden als ein Zerreißen der Flüssigkeit durch die Spannung des (in dieselbe eingeschlossen gedachten) Dampfes betrachten könnten, was nicht ohne weiteres einleuchtet und auch nicht allgemein angenommen wird.

Ein hübscher Versuch, auf welchen E. Wiedemann (1882) aufmerksam macht, ist von Berthelot (1850) ausgeführt worden. Derselbe füllte eine dickwandige Glasröhre mit Wasser fast vollständig, entfernte die Luft, schmolz die Röhre zu und erwärmte nun so weit, bis die Flüssigkeit den ganzen Innenraum der Röhre ausfüllte. Nun wurde abgekühlt und beobachtet, bei welcher Temperatur ein Losreißen der Flüssigkeit von der Glaswand stattfand. E. Wiedemann berechnet hieraus als untere Grenze der Cohäsion den Werth — 55 Atmosphären.

Frankenheim (1851) machte bereits früher auf diesen Versuch aufmerksam mit folgenden Worten:

»Es ist bekannt, dass sich Quecksilber in Röhren mehrere Fuß hoch über seinen Spiegel erhalten kann, und Berthelot hat Säulen flüssiger Körper sogar einer Dehnung von 150 Atmosphären unterworfen, ohne sie zu zerreißen. Auch wäre die starke Adhäsion kleiner, durch eine flüssige Schicht getrennter Platten, und der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zähigkeit und Tragkraft vieler hygroskopischer Körper nicht möglich, wenn nicht die flüssigen Theile einander und dem benetzbaren Körper mit einer Kraft anhingen, die derjenigen der festen Körper gleicher Art sehr nahe steht.

»Der Unterschied der festen und flüssigen Körper beruht also nicht auf der Größe der bei der Annäherung oder Entfernung und bei der Trennung thätigen Molekularkräfte, d. h. auf den in der Richtung der Verbindungslinie der Theile wirkenden Kräften, sondern ausschließlich auf dem Widerstande, welcher bei einer Verschiebung oder Drehung der Theile perpendikulär auf jene Linie eintritt.«

Von dem Verhalten der festen Körper gegenüber der Einwirkung von Kräften unterscheidet sich das der Flüssigkeiten nicht allein durch den besprochenen Mangel einer Verschiebungselasticität und durch das noch später zu besprechende stärkere Hervortreten der Volumelasticität, sowie die muthmaßlich geringe Cohäsion, sondern insbesondere auch durch das geringe Maß von Zähigkeit. Während bei festen Körpern die innere Reibung so groß ist, dass wir selbst bei den stärksten in Betracht kommenden Kräften annehmen können, dass alle beim Fließen eintretende innere Bewegungsenergie sofort durch die Viscosität in Wärme umgesetzt werde, also momentan verschwinde, so ist bei Flüssigkeiten im Allgemeinen schon ein einziger kurz dauernder Anstoß genügend, dieselbe in länger dauernde innere Bewegung zu versetzen, ja eine vollkommene, d. h. reibungslose Flüssigkeit würde die einmal ertheilte

innere Bewegung überhaupt nicht wieder verlieren und in beständigem Strömen verbleiben. Die Theorie dieser Strömungen ist noch wenig ausgearbeitet.

Euler (1761) und Lagrange (1765) haben zuerst die hydrodynamischen Differentialgleichungen aufgestellt*). Man beschränkte sich zunächst darauf, dieselben bei gegebenen Grenzbedingungen und gegebenen Kräften zu bestimmen, ohne Rücksicht auf die relative Bewegung eines Flüssigkeitstheilchens gegen seine Nachbarn. Navier (1822) und Poisson (1831) zogen dann die Veränderung der Entfernung zweier unendlich benachbarter Punkte in Betracht und Cauchy (1841) führte diese Betrachtungsweise weiter und gelangte so zu Schlüssen über die Dilatation des Volumelements und die Existenz dreier Hauptdilatationsaxen. Auch betrachtet er die Richtungsänderung der Verbindungslinie zweier Punkte und nennt den unendlich kleinen Winkel zwischen zwei auf einander folgenden Lagen derselben »die Rotation des Linienelements«. Hiermit hatte er einen wesentlichen Schritt weiter gethan, doch blieb ihm die Bedeutung desselben verborgen, da er hierbei stehen blieb.

Erst Stokes (1845) führte den Gedanken weiter und zeigte, dass durch Hinzufügen von Winkelgeschwindigkeiten die Geschwindigkeit in der Nähe eines Punktes zu einer solchen gemacht werden kann, welche ein Geschwindigkeitspotential besitzt. Er legte durch diese Untersuchungen zuerst den Unterschied zwischen allgemeiner Flüssigkeitsbewegung und Potentialbewegung dar.

Zu demselben Resultate gelangte Helmholtz**) (1858) in seiner berühmten Arbeit: »Ueber Integrale der hydrodynamischen Gleichungen, welche den Wirbelbewegungen entsprechen«. Auf entgegengesetztem Wege vordringend zeigte er, dass bei Potentialbewegung die Hauptdilatationsaxen keine Drehung erleiden, dass aber, wenn zu der Potentialbewegung noch Rotationen treten, die allgemeinste Flüssigkeitsbewegung erhalten wird, dass also bei dieser die relative Bewegung aus Dilatation und Rotation sich zusammensetzt, während sie bei Potentialbewegung nur Dilatation ist und dass letztere im Falle einer incompressiblen, nicht viscosen Flüssigkeit vollkommen durch die Grenzbedingungen bestimmt ist, während im andern Falle neben den Grenzbedingungen noch die Rotationen in Betracht zu ziehen sind. Aus den Gleichungen folgt namentlich, dass ein Flüssigkeitstheilchen, welches einmal nicht rotirt, niemals rotirt. Denken wir uns in einem Augenblicke, von einem beliebigen Punkte der Flüssigkeit ausgehend, eine Linie gezogen, deren Richtung überall übereinstimmt mit der Richtung der Drehungsaxen der Theilchen,

*) Ich folge hier: Reiff, Ueber die Principien der neueren Hydrodynamik. Freiburg und Tübingen 1882.

**) Siehe auch G. Kirchhoff, Mechanik. Leipzig 1876, pag. 167 u. ff.

die sie eben trifft, so erhalten wir eine Linie, die von v. Helmholtz »Wirbellinie« genannt wird. Die Gleichungen zeigen dann, dass alle Flüssigkeitstheilchen, welche in einem Augenblicke auf einer Wirbellinie liegen, zu jeder Zeit auf einer solchen sich befinden, so dass wir also eine Wirbellinie als etwas Dauerndes betrachten dürfen, indem wir festsetzen, dass sie stets durch dieselben Theilchen gehen soll. Denken wir uns ferner die sämmtlichen Wirbellinien durch die Punkte des Umfangs einer unendlich kleinen Fläche gezogen, so schließen sie einen unendlich dünnen Faden der Flüssigkeit ein, welchen v. Helmholtz »Wirbelfaden« nennt. Es zeigt sich dann, dass das Produkt aus der Drehungsgeschwindigkeit in den Querschnitt eines unendlich kurzen Stückes eines Wirbelfadens sich mit der Zeit nicht ändert und ferner, dass ein Wirbelfaden im Innern der Flüssigkeit nicht aufhören kann, sondern entweder in der Oberfläche der Flüssigkeit endigt oder in sich zurückläuft. In sich geschlossene Wirbelfäden kann man sich vorstellen unter dem Bilde der wirbelnden Rauchringe, wie sie von Tabaksrauchern geblasen werden; halbe Wirbelringe erhält man z. B., wenn man in eine Tasse Kaffee den Löffel nur wenig eintaucht, ihn mit einem raschen Ruck vorschiebt und wieder herauszieht. Man sieht dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit zwei in entgegengesetztem Sinne rotirende Wirbel fortschreiten, welche die Enden des halben in der Flüssigkeit fortschreitenden Wirbelringes bilden. Bewegen sich zwei Wirbelringe hintereinander, so zieht sich der folgende zusammen, schlüpft durch den ersten hindurch, dehnt sich wieder aus, wird also nun selbst zum ersten und lässt nunmehr den andern durch sich hindurchtreten u. s. w.

W. Thomson (1867 und später) hat diese Wirbelringe zur Begrün- einer neuen Molekulartheorie verwendet und in Folge dessen hat man sich bis in die neueste Zeit sehr vielfach sowohl experimentell wie theoretisch damit beschäftigt.

Rowland (1881, und gleichzeitig Craig) hat noch Wirbelbewegungen höherer Ordnung untersucht, »Wirbel von Wirbeln«. Eine Bewegung dritter Ordnung ist z. B. ein Wirbelfaden, der innerhalb eines andern in entgegengesetzter Richtung rotirt. Hicks (1883) behandelt die stationäre Bewegung eines hohlen Wirbelrings. Ein solcher kann folgende Bewegungen ausführen: 1) Deformation der kreisförmigen Axe, wobei der Ring als tordirt vorzustellen ist; 2) Wellen, welche ringsum laufen, so dass die Oberfläche cannellirt ist; 3) Schwingungen der Oeffnung; 4) Pulsationen des Hohlraumes; 5) Schwellungen, welche in der einen oder andern Richtung um den Ring herumlaufen, so dass derselbe wie eine Perlenschnur aussieht.

Experimentelle Untersuchungen über Wirbelbewegung hat wohl zuerst Tomlinson ausgeführt, der bereits in einem im Jahre 1848 er-

schienenen Buche durch eine Figur, die er in einer späteren Abhandlung (1864) nochmals wiedergiebt, die Entstehung der Wirbelringe veranschaulicht.

P. du Bois-Reymond (1854) glaubte die Entstehung der Wirbel auf die Wirkung der Reibung zurückführen zu können, denn ein Strahl muss concav werden an der Seite, wo er den größeren Widerstand findet, d. h. auf der Seite, wo er nicht durch gleichsinnig bewegtes Wasser begrenzt ist. Auch Rogers (1858) hat einige Beobachtungen darüber gemacht.



Fig. 108.

Besonders eingehende Untersuchungen haben später namentlich Reusch (1860), Oberbeck (1877) und O. Reynolds (1884) ausgeführt. Oberbeck beobachtete zunächst die discontinuirliche Flüssigkeitsbewegung oder Strahlbildung, deren Theorie bereits von Helmholtz (1868) und später von Kirchhoff (1873) gegeben worden ist. Er lässt eine kleine Menge gefärbtes Wasser unter sehr geringem Ueberdruck in ungefärbtes eintreten und beobachtet dann Figuren, wie sie in Fig. 108 a—g dargestellt sind. Erst bildet die austretende Flüssigkeit einen Strahl, dann

aber rollt sie sich in Folge der Reibung zu einem Ringe auf, der mehr oder minder vollkommen wird, je nach dem Maße, in dem die mitgetheilte Energie zur Ueberwindung der Reibung zureicht. Stellen sich dem austretenden Strahl Hindernisse entgegen, so werden Formen erhalten, wie sie die Fig. 108 h—m zeigen. Bei Druckdifferenzen von über 100 mm (Wasser) bilden sich nur noch ganz kurze Strahlen in größter Nähe der Oeffnung. Auch als gefärbte Flüssigkeiten angewendet wurden mit wenig größerem oder kleinerem specifischem Gewicht als reines Wasser, wurden keine regelmäßigen Figuren mehr erhalten.

In neuester Zeit erhielten die Arbeiten von Oberbeck eine Fortsetzung durch Versuche von Kötschau (1885). Von besonderem Interesse erscheinen die folgenden Resultate:

»Parallel austretende Strahlen verschmelzen nie mit einander, so nahe sie auch sein mögen. Auch wenn sie einen gemeinsamen Wirbelkopf zu haben scheinen, besteht derselbe doch aus so vielen getrennten Stücken, als man Strahlen ausfließen lässt. Falls die Entfernung der Ausflussöffnungen groß genug ist, dass die Wirbelköpfe sich voll ausbilden können, so geschieht dies und man kann dann häufig bemerken, dass diese Wirbelköpfe nach außen umgewickelt werden und sich immer wieder neu bilden müssen, damit ein Verschmelzen vermieden werden kann.

»An Unterbrechungen der Continuität verhält sich die strömende Flüssigkeit verschieden, je nachdem man große Ausflussgeschwindigkeit bei constantem Niveau oder kleine abnehmende Ausflussgeschwindigkeit anwendet: im ersten Fall erfolgt Weitergehen der Strömungslinien in der Richtung der Tangente an diesen Randstellen, im andern dagegen Einhüllung und Umschließung des Körpers trotz dieser Unterbrechungsstellen der Continuität. . . .

»Das Material des festen Körpers spielt eine so untergeordnete Rolle, dass es sogar gleichgültig ist, ob die Oberfläche glatt oder rauh ist.«

Andere Bewegungsfiguren, welche gleichfalls hier erwähnt werden mögen, hat Decharme (1881 und 1885) dargestellt. Er lässt aus verschieden geformten Röhren oder gleichzeitig aus mehreren solchen durch Ultramarin blau gefärbtes Wasser unter Wasser auf eine mit einer rothen Mennigeschicht bedeckte Platte auffallen oder kurz ausströmen. Die Figuren, von welchen einige in Figur 109 (S. 250) wiedergegeben sind, haben Aehnlichkeit mit Nobili'schen Ringen und können dadurch, dass man die Röhren gleichzeitig bewegt oder statt einer ebenen Platte eine schwach gekrümmte anwendet, beliebig variirt werden.

Wieder andere Bewegungsfiguren sind beschrieben von Margules (1881). Sie werden erhalten, wenn man in Glycerin oder Ricinusöl, dem ein Tropfen Alkohol zugesetzt ist, eine Scheibe, einen Ring oder

eine Kugel rotiren lässt. Die Figuren, deren Entstehung bei Glycerin auf dem Wassergehalte des letzteren beruht, haben anfänglich oft ein sehr sonderbares Aussehen, gehen aber allmählich in ein regelmäßiges System über. Zur Umdrehung des Körpers dient eine kleine Gramme-sche Maschine, welche durch Anwendung eines schwächeren oder stärkeren Stromes zur langsameren oder rascheren Rotation gebracht werden kann.



Fig. 109.

Schreitet eine Wirbelbewegung bis zur Grenzfläche zweier verschiedenartiger Flüssigkeiten fort, so treten, wie zu erwarten, eigenthümliche Störungen ein. Solche hat bereits P. du Bois-Reymond (1854) beobachtet und als »Erscheinungen des stillstehenden Tropfens« beschrieben. Werden z. B. in einem hohen Standcylinder zwei Alkohol-Wassermischungen von verschiedenem specifischen Gewicht, aber beide leichter als Leinöl, übereinander geschichtet und lässt man nun einen Tropfen Leinöl hineinfallen, so bewegt sich dieser gleichförmig abwärts, solange er sich in der oberen Schicht befindet. Sowie er nun aber die Grenzfläche erreicht, prallt er von dieser wie von einer elastischen Fläche zurück, bleibt dann für kurze Zeit unbeweglich und beginnt nun erst ungehindert weiter zu sinken. Ebenso verhält sich eine Wachskugel an Stelle des Leinöltropfens.

Auch beim Aufsteigen von Luftblasen durch übereinander geschichtete Flüssigkeiten hat man ähnliche Unregelmäßigkeiten der Bewegung beobachtet, die wohl auf gleiche Ursache zurückzuführen sind.

Bringt man nach Wheeler (1883) in eine nahezu gesättigte Lösung von Eisensulfat mit etwas Schwefelsäure ein Stück Zink und schichtet darüber vorsichtig Wasser, so machen die aufsteigenden Wasserstoffblasen zuerst an der Grenze der beiden Flüssigkeiten Halt, ehe sie weiter aufsteigen.

Martini (1878) beschreibt »Diffusionsfiguren«, welche erhalten werden, wenn man einen feinen Strahl von gefärbtem Alkohol in einer

Wassermasse aufsteigen lässt, deren untere Hälfte durch Zusatz von etwas Zucker, Salz oder Schwefelsäure um ein geringes specifisch schwerer gemacht ist als die obere Hälfte. Der Alkohol tritt aus einer Capillare, welche im Boden des Gefäßes befestigt ist und welche durch einen Gummischlauch mit dem nach Bedarf hoch oder tief zu stellenden Alkoholbehälter in Verbindung steht, in Form eines spiralförmig sich windenden Fadens aus und breitet sich dann, sobald er in das reine Wasser gelangt, zu einem schönen baumförmigen Gebilde aus, welches etwa nach drei Stunden das Maximum seiner Entwicklung erreicht. Lässt man statt Alkohol eine specifisch schwerere Flüssigkeit aufsteigen, so erhält man regenschirmähnliche Formen. Besonders prachtvolle Gebilde werden erhalten durch Anwendung fluorescirender Lösungen, welche man mit violettem Lichte beleuchtet.

2. Oberflächenspannung und Diffusion.

a) Tropfenformen.

Die bis jetzt in Betracht gezogenen Fälle von Deformation einer Flüssigkeit gehörten sämmtlich zu den inneren Deformationen, bei welchen die äußere Form nicht beeinflusst wird. Schon die kleinste dauernd wirkende Kraft kann eine dauernde innere Strömung in einer Flüssigkeit hervorrufen, weil eben die Elasticitätsgrenze gleich Null ist. Anders verhält sich dies bei Deformationen, durch welche die Oberfläche einer Flüssigkeit geändert wird. Man kann die dann eintretenden Erscheinungen am einfachsten beschreiben, indem man annimmt, es sei die Flüssigkeit in eine dünne unsichtbare elastische Membran eingeschlossen, deren Spannung an allen Punkten dieselbe ist und die gleiche bleibt, welche Formänderung die Flüssigkeit erleiden mag. Man bezeichnet diese Spannung als Oberflächenspannung. Von älteren hierher gehörigen Arbeiten sind insbesondere zu erwähnen die von: Hawksbee, Jarin, Clairaut (1743), Segner (1751), Th. Young (1805), Laplace (1805), Gauss (1829) und Poisson (1831). Der letztere wies nach, dass bei Voraussetzung einer gleichen Molekularattraction in den einzelnen körperlichen Elementen der Oberfläche und im Innern der Flüssigkeit die Capillarerscheinung sich in keiner wahrnehmbaren Größe darstellen könne. Man müsse also eine starke Abnahme der Verdichtung in der Oberfläche annehmen, um die Erscheinung zu erklären.

Auch Worthington (1884) ist der Ansicht, dass sich die Existenz der Oberflächenspannung nur erklären lasse durch eine andere Dichte der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche und zeigt, wie es möglich

war, dass Laplace durch Annahme constanter Dichte dennoch zu richtigen Resultaten gelangen konnte.

Nach Hagen (1846) soll sich die abweichende Beschaffenheit der Flüssigkeiten in der Nähe der Oberfläche erkennen lassen, wenn man dieselben zum Strömen bringt, wobei dann, wie an eingebrachten Streifen von Tusche erkennbar ist, die Oberfläche gegen die inneren Theile der Flüssigkeit zurückbleibt.

Marangoni (1878) schreibt den oberflächlichen Flüssigkeitsschichten Verschiebungselasticität zu und erklärt dieselbe durch auflagernde Schmutzschichten. Verschiebt man z. B. einen Strohhalm auf der Oberfläche einer Saponin-Seifenlösung, so kehrt er nach dem Loslassen, wenn auch nicht vollständig, so doch theilweise (um 1 mm) wieder in seine frühere Lage zurück, was sich nur erklärt, wenn vor dem Körper durch Zusammenschieben der Schmutzschichten die Spannung wächst und hinter ihm abnimmt.

J. Plateau (1879) ist dagegen der Ansicht, dass die Annahme von Schmutzschichten diese Erscheinung durchaus nicht erklären könne, dass sie vielmehr zum entgegengesetzten Resultate führen müsste, und van der Mensbrugghe glaubt, dass sich die Erscheinung einfach erkläre durch Temperaturänderungen, insofern vor dem Körper durch Verkleinerung der Oberfläche potentielle Energie der Oberflächenspannung verschwindet und in Wärme übergeht, während aus gleichem Grunde hinter dem Körper, wo die Oberfläche wächst, Sinken der Temperatur eintritt. Da nun warme Flüssigkeiten geringere Oberflächenspannung besitzen als kalte, so wird der Körper durch die an der hinteren Seite wirkende kräftigere Spannung zurückgezogen.

Roiti (1878) beobachtete bei diesem Versuche eine Art elastischer Nachwirkung, die Marangoni durch Auflösen und Wiederergänzung der Schmutzschichten erklären zu können glaubt.

Dass allerdings unter Umständen die Oberfläche von Flüssigkeiten eine gewisse Zähigkeit in Folge unsichtbarer Verunreinigungen erhalten kann, zeigt folgende Bemerkung von J. Plateau (1848): »Um solchergestalt zwei (Oel)-Kugeln (unter mit Spiritus versetztem Wasser) zu vereinigen, genügt es nicht, sie mit einander in Berührung zu bringen; sie können sich lange Zeit berühren, ohne zu einer einzigen zusammen zu fließen; man würde sagen, sie wären mit einem, ihrer Vereinigung sich widersetzenden Häutchen umgeben. Man muss also das (mit Oel benetzte und in die erste Kugel gesteckte) Ende des Metalldrahts auch in die zweite Kugel bringen, wie wenn man die Scheidewand durchbrechen wollte, die beide Massen trennt. Alsdann geschieht die Vereinigung sogleich.«

Van der Mensbrugghe (1887) beobachtete, dass eine längere Zeit

in Wasser-Alkoholgemisch schwebende Oelkugel allmählich eine unregelmäßige Form annimmt, was sich durch Aenderung der Oberflächenspannung in Folge chemischer Einwirkung erklärt. In der That bildet sich allmählich eine deutlich sichtbare feste Haut aus.

Taucht man nach Blondlot (1886) in ein Gefäß mit Wasser einen Streifen Papier unter, bringt dann einen Oeltropfen auf die Wasseroberfläche und zieht den Papierstreifen langsam heraus, so nimmt der Durchmesser des Oeltropfens zu, umgekehrt wird er kleiner, wenn man das Papier wieder einsinken lässt.

Kober (1872) theilt eine Beobachtung mit, aus welcher zu schließen ist, dass die Oberfläche einer Luftblase beim Verschieben der letzteren in der Flüssigkeit nur sehr langsam erneuert wird, dass sie gewissermassen eine geschlossene Haut bildet, welche mit der Blase fortwandert.

»Wenn man in ein hohes Glas voll Wasser Zuckerstückchen wirft (also Zuckerwasser macht), so steigt die im Zucker enthaltene Luft in Blasen auf, welche an der Oberfläche sofort zerplatzen. Beobachtet man die Stelle, wo eine Blase zerplatzte, so zeigt sich, dass ein zarter, geschlängelter Faden von Zuckerlösung sich in das Wasser niedersenkt. Bei genauer Aufmerksamkeit bemerkt man auch, dass ein solcher Faden jedem aufsteigenden Bläschen anhängt und nachfolgt, wie der Schweif eines Kometen; dass dies keine Augentäuschung ist, ergiebt sich leicht daraus, dass dieser Faden sich endlich auch schlängelt und herabsinkt. Offenbar nimmt das Luftbläschen aus dem Zucker eine Hülle von concentrirter Zuckerlösung mit, die allmählich durch den Widerstand des Wassers abgestreift wird, aber an der Oberfläche noch beträchtlich genug ist, um einen sichtbaren Faden zu bilden.«

G. Kirchhoff*) zeigt, dass die Capillarerscheinungen vollständig und auf die einfachste Weise beschrieben werden durch den Satz:

»Wenn zwei verschiedenartige Körper in einer Fläche sich berühren, so wirken in Folge hiervon Kräfte, die ein Potential haben, welches gleich der Größe der Berührungsfläche, multiplicirt mit einer von der Natur der beiden Körper abhängigen Constanten ist. Diese Kräfte sind Capillarkräfte.«

Jede Frage hinsichtlich der eintretenden Erscheinungen kann auf Grund dieses Satzes durch rein mathematische Betrachtungen, soweit es eben die zu Gebote stehenden Hülfsmittel der Mathematik gestatten, ohne alle Unklarheit mit vollkommener Schärfe beantwortet werden. Zu bemerken ist dabei noch, dass Kirchhoff unter Kräften, nicht wie dies gewöhnlich geschieht, die Ursachen der Bewegungen oder Geschwindigkeitsänderungen vorsteht, sondern die Geschwindigkeitsänderungen oder

*) Vorlesungen über mathematische Physik. Leipzig 1876, pag. 135.

Beschleunigungen (resp. deren Produkte mit den Massen) selbst, so dass in Wahrheit nur eine Beschreibung vorliegt und metaphysische Betrachtungen über das Wesen dieser Kräfte und dergleichen völlig ausgeschlossen bleiben.

Bezüglich der Definition der Oberflächenspannung (oder Capillarconstante) herrscht wenig Uebereinstimmung. Nach der verbreitetsten Definition versteht man darunter die in Milligramm gemessene Spannung, welche auf eine Strecke der Flüssigkeitsoberfläche von der Breite eines Millimeters ausgeübt wird.*)

Sind R und R_1 die beiden Hauptkrümmungshalbmesser der freien, von Luft begrenzten Oberfläche einer Flüssigkeit, so ist, wie Laplace nachgewiesen hat, der nach der concaven Seite der Fläche in der Richtung der Normalen ausgeübte Druck

$$P = K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$$

d. h. er setzt sich zusammen aus zwei Theilen, der Kraft K, mit welcher die Theilchen der Oberfläche unter allen Umständen nach dem Innern gezogen werden, auch wenn die Oberfläche eben ist und aus dem Druck $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$, welcher durch die Oberflächenspannung bedingt ist und ganz ähnlich, wie wenn die Flüssigkeit von einem an allen Stellen gleichmäßig gespannten elastischen Häutchen eingeschlossen wäre, davon abhängt, ob die Oberfläche mehr oder weniger gekrümmt ist und verschwindet wenn sie eben ist. In diesem Ausdruck ist nun die Capillarconstante oder Oberflächenspannung dargestellt durch die Größe $\frac{H}{2}$, welche von Quincke durch α bezeichnet wird und zwar im Falle zweier Flüssigkeiten durch α_1 und α_2 für die zwei freien Oberflächen der Flüssigkeiten und durch α_{12} für die Grenzfläche zwischen beiden.

Manche Lehrbücher bezeichnen nicht $\frac{H}{2}$, sondern $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$ als Oberflächenspannung, andere nennen so den ganzen Ausdruck $K + \frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$. Wieder andere nennen letztern den »Cohäsionsdruck«, während dagegen häufiger als solcher die Größe $\frac{H}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1}\right)$ bezeichnet wird. Zuweilen wird auch statt Oberflächenspannung der Ausdruck Cohäsion gebraucht, dessen Bedeutung bereits früher definirt wurde.

Volkmann, der sich besonders eingehend mit diesem Stoffe beschäftigt hat, äußert sich darüber (1882):

»Ueber den Begriff der Cohäsion herrscht eine gewisse Willkür. Als Maß der Cohäsion wird oft das Zusatzgewicht genommen, bei

*) Vgl. M[illegible] [illegible]orie der Wärme, deutsche Uebers. Breslau 1877, pag. 274.

eine große horinzontale, benetzte Platte von der Flüssigkeit losgerissen wird, dividirt durch die Fläche derselben. Nach der Theorie ist dieses Gewicht pro Flächeneinheit: $\sqrt{2a^2\varrho} = 2\sqrt{\alpha\varrho}$ mg $\left(a^2 = \frac{H}{\varrho}\right.$ qmm = spezifische Cohäsion, $\alpha = \frac{H}{2} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$ wirkliche Cohäsion nach Quincke).

»Ein anderes Maß für die Cohäsion ist das zur Längenheit der Contaktlinie getragene Flüssigkeitsgewicht; es ist dieses $\alpha = \frac{H}{2} \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$. Wir erhalten es durch Beobachtung von capillaren Erhebungen einer benetzenden Flüssigkeit von einer vertikalen Wand oder von Tropfen, welche von einer benetzten Kreisfläche abfallen.«

»Ein drittes Maß der Cohäsion wäre endlich die Größe K, die Kraft, mit der ein ebenes Oberflächenelement von der Größe 1 in Folge der Molekularkräfte nach Innen gezogen wird. Diese Größe ist zuerst von van der Waals (1881) auf ganz anderem Wege und zunächst erst für Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff aus Versuchen von Cagniard de la Tour numerisch berechnet worden.«

Berühren sich zwei Flüssigkeiten, so müssen in Folge der Oberflächenspannungen an der Grenzlinie constante Randwinkel auftreten, welche, wie zuerst F. E. Neumann zeigte (1859), mit den Capillarconstanten (Oberflächenspannungen) in einfacher Beziehung stehen. Construirt man



Fig. 110. Fig. 111. Fig. 112.

nämlich ein Dreieck, dessen Seiten proportional sind den Capillarconstanten der drei zusammenstoßenden Grenzflächen, so sind die Außenwinkel dieses Dreiecks die gesuchten Randwinkel.

Mikroskopisch läßt sich die Bildung der Gleichgewichtsfiguren mit

constanten Randwinkeln in manchen Fällen sehr schön beobachten, doch wirkt meist die Nähe der beiden Glasplatten, welche die Flüssigkeiten oben und unten einschließen, zu störend, um genaue Messungen zu gestatten. In den Figuren 110—112 (S. 255) sind die typischen Fälle zusammengestellt. Bei Fig. 110 bildet die Luft eine Blase, bei Fig. 111 ist die Grenze der Luft eben und bei Fig. 112 umgiebt die Luft die Flüssigkeiten ringsum.

Zwei oder mehrere Luftblasen in derselben Flüssigkeit verhalten sich dagegen ganz indifferent und platten sich, wenn man sie zu nähern sucht, ganz wie mit Luft gefüllte elastische Beutel, welche gegen einander gedrückt werden, gegenseitig ab. Rückt die äußere Oberfläche der innern sehr nahe, so wird die Trennungsschicht zur Lamelle. Am besten eignet sich zu Versuchen mit Lamellen bekanntlich Seifenwasser. Die Litteratur über die Seifenblasen ist ziemlich ausgedehnt. Es sind zu erwähnen: Boyle (1663), Hooke (1672), Newton (1704), Leydenfrost (1756), Morcy (1820), Hough (1830), Savart (1833), Le François (1836), Reade (1837), Draper (1837), Böttger (1838 und 1866), Marianini (1843), Henry (1844), Melsens (1845), J. Plateau (1846 und folgende Jahre), Hagen (1849), Magnus (1855), de Tessan (1856), Eisenlohr, Gladstone, Tyndall, van der Willigen (1857), Faye, van Rees (1861), Florimond, Minary und Sire, Mach, Kaul, F. Plateau (1862), Sire (1863), van der Mensbrugghe (1864, 1866), Laroque (1864), Lamarle (1865), Broughton (1866), Dupré (1865 bis 1868), Brewster, Chantard (1867), Cauderay (1868) u. a. Die eingehendsten und am meisten bekannten Arbeiten sind diejenigen von J. Plateau, welche in vielen Lehrbüchern erwähnt und der Hauptsache nach wiedergegeben sind. Es schließen sich daran an die Untersuchungen über die Gleichgewichtsfiguren von Seifenlamellen, welche zwischen festen Körpern ausgespannt sind. Darüber haben gearbeitet: Monge (1784), Meusnier (1785), Legendre (1787), Poisson (1828 bis 1831), Goldschmidt (1831), Scherk (1831—1836), Delaunay (1841), Catalan (1842), Ossian, Bonnet (1851—1853), Jellet (1853), Serret, Beer (1855), Lamarle (1857—1866), Mannheim (1858), Lindelöf und Moigno (1868), Lindelöf (1863), Marthet (1863), van der Mensbrugghe (1866) u. a. Am bekanntesten sind auch hier wieder die Arbeiten Plateau's, welcher auch die oben wiedergegebene historische Uebersicht aufgestellt hat. In neuester Zeit haben namentlich van der Mensbrugghe und Lüdtge (1869 und später) eine Reihe interessanter Experimente ausgeführt, auf deren nähere Beschreibung wir gleichfalls verzichten müssen.

Nach van der Mensbrugghe (1882) ist die Oberflächenspannung bei Lamellen nicht ganz constant, d. h. unabhängig von der Größe der

Oberfläche, sondern sobald die Dicke der Lamelle unter eine bestimmte Grenze sinkt, beginnt die Spannung zu wachsen, so dass also z. B. bei Herstellung einer Seifenlamelle die Spannung nur so lange dieselbe bleibt, als Flüssigkeit im Ueberschuss vorhanden ist. Sobald aber alle vorhandene Flüssigkeit zur Bildung der Lamelle verbraucht ist, erfordert eine weitere Ausdehnung der Lamelle eine größere Kraft, sie verhält sich ähnlich wie eine elastische Membran aus einem festen Körper. An der Aenderung der Interferenzfarben kann man erkennen, dass die Dicke der Lamellen constant bleibt, so lange noch überschüssige Flüssigkeit vorhanden ist, dass sie aber kleiner wird, sobald der Ueberschuss verschwunden ist, also die neuen Theile der Lamelle sich auf Kosten der Dicke der früheren bilden.

b) Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen.

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche einer andern gebracht und haben die Oberflächenspannungen derartige Größe, dass der Randwinkel des Tropfens gleich Null oder unmöglich wird, so muss sich die aufgebrachte Flüssigkeit auf der andern ausbreiten, theoretisch soweit die Oberfläche derselben reicht. In Wirklichkeit wird durch Verdunstung, Absorption, Oxydation u. dergl. der allzuweiten Ausbreitung allerdings eine Schranke gesetzt, und da, wo sie außerordentlich weit geht, entzieht sie sich schließlich unserer Wahrnehmung; denn sobald die Dicke der entstehenden Schicht auf Bruchtheile einer mittleren Lichtwelle abnimmt, wird die Beobachtung unmöglich.

Eine häufig zu beobachtende hierher gehörige Erscheinung ist die Ausbreitung von Oel auf Wasser. Schon Aristoteles, Plutarch und Plinius erwähnen diese Erscheinung, sowie dass durch die Ausbreitung des Oeles auf stürmisch bewegter See deren Oberfläche geglättet und die Wogen besänftigt werden. Seit alten Zeiten zogen hieraus Taucher Nutzen, indem sie durch kleine Mengen von Oel die Meeresoberfläche ebener und daher durchsichtiger machten, um bei ihren Arbeiten in der Tiefe mehr Licht zu haben. Auch die Schiffer, sowohl im Alterthum wie im Mittelalter, bedienten sich dann und wann des Oeles zum Schutz gegen allzuheftige Wogen, ja ein altes englisches Seegesetz enthielt die Bestimmung, dass immer, falls es nöthig werde, bei Sturm einen Theil der Ladung über Bord zu werfen, zuvor das vorhandene Oel auszugießen sei. Später kam diese Eigenschaft des Oeles wieder in Vergessenheit und erst Franklin (1774) lenkte von neuem die allgemeine Aufmerksamkeit darauf. Er spricht sich darüber in einem Briefe an Dr. Brownring vom 7. November 1772*) mit folgenden Worten aus:

*) Nach P. du Bois-Reymond.

»Später ging ich nie auf das Land, ohne in einer oben in meinem Bambusstocke angebrachten Höhlung etwas Oel mit mir zu nehmen, und so oft ich Gelegenheit hatte, den Versuch zu wiederholen, fand ich ihn stets mit demselben Erfolge gekrönt. Bei diesen Versuchen setzte mich besonders ein Umstand in Erstaunen. Es war dies die plötzliche, weite und mächtige Verbreitung eines Tropfen Oeles auf dem Wasserspiegel, welche meines Wissens bisher noch von Niemand beobachtet worden war. Gießt man einen Oeltropfen auf einen stark polirten Marmortisch oder auf einen wagerecht liegenden Spiegel, so bleibt der Tropfen auf seiner Stelle und breitet sich wenig aus. Wird er dagegen auf Wasser gegossen, so verbreitet er sich alsbald mehrere Fuß rund umher, wird so dünn, dass er auf eine große Strecke in den Regenbogenfarben spiegelt und dann immer dünner, bis er schließlich völlig unsichtbar wird, ausgenommen in seiner Wirkung, dass er nämlich die Wellen bis in eine weit größere Entfernung dämpft. Es scheint, dass eine Abstoßung zwischen seinen Theilen stattfindet und dass diese Abstoßung so stark ist, dass sie auch auf andere auf der Oberfläche schwimmende Körper, als Stroh, Blätter, Spähne u. a. wirkt und sie nöthigt, nach allen Seiten hin vor dem Tropfen, wie vor einem Centralpunkte zurückzuweichen und einen großen leeren Zwischenraum zu lassen. Ueber die Größe dieser Kraft und die Entfernung, bis zu der sie sich erstreckt, habe ich mir bisher noch keine Gewissheit verschaffen können. Ich halte dies aber für eine sehr interessante Untersuchung und wünsche wohl, der Sache auf die Spur zu kommen.«

Nach Franklin haben namentlich die Gebr. Weber (1825) die Wellenbesänftigung durch Oel einem näheren Studium unterworfen; sie fanden bestätigt, dass mit der Ausbreitung des Oeles die feinen Kräuselungen auf der Wasseroberfläche verschwinden und dass auch größere Wellen, die sich durch die mit Oel bedeckte Wassermasse fortpflanzen, an Höhe deutlich einbüßen. Trotzdem wurde indess die Richtigkeit der Beobachtungen vielfach bezweifelt, und man war sehr überrascht, als im Jahre 1880 von Shields zunächst durch Versuche im Kleinen, indem er eine offene mit Oel gefüllte Flasche bei Sturm im Meere versenkte, und dann im Großen, indem er durch eine Röhrenleitung vom Lande aus Oel an eine Stelle mit starker Brandung bei Peterhead hinausleitete, die Wirkung des Oeles als Thatsache festgestellt wurde. Ebenso überraschte ein das gleiche Ergebnis bestätigender Bericht des englischen Kapitäns Chetwynd, welchen derselbe am 10. September 1884 der kgl. nationalen Rettungsbootanstalt übergab. Auf Veranlassung der englischen Admiralität wurde das Gutachten zum Nutzen der Seefahrer mit einigen Zusätzen veröffentlicht*.

* Nature XXXV, 63.

Im folgenden Jahre hatte in der That der Kapitän W. Peake vom Schoner »J. F. Krantz« Gelegenheit, bei einem heftigen Sturme am 26. December 1885, 15 Seemeilen östlich vom Cap Hatteras, die Wirkung des Mittels mit bestem Erfolge zu erproben. Auch in zahlreichen anderen Fällen fand man die Wirkung des Oeles bewährt, so dass nach einer Zusammenstellung von A. B. Wyckoff (1886) in 115 vom hydrographischen Amte veröffentlichten Fällen nur bei vieren ein Erfolg ausblieb und nach einem andern Berichte von Kapitänlieutnant a. D. Rottok (1887) bei 173 Fällen nur sechs Mal ein Erfolg mangelte und zwar drei Mal in Folge einer Verdickung des Oels, einmal beim Gebrauch von Rapsöl und zweimal bei Petroleum. Reines Petroleum soll fast völlig unwirksam sein und überhaupt die Wirkung um so deutlicher hervortreten, je zäher das Oel ist und je rascher es sich ausbreitet. Bei allzuzähen Oelen wird aus letzterem Grunde die Wirkung wieder schwächer.

Was nun die Ursache der Verhinderung der Wellenbildung anbelangt, so vermuthete bereits Aristoteles, dass das Oel gewissermassen als Schmiermittel diene und dem Winde das Aufwühlen des Wassers erschwere. In der That genügt schon die Verhinderung der Bildung kleiner Kräuselungen auf der Wasseroberfläche, um die Kraft des Windes abzuschwächen, da derselbe in den Vertiefungen der Kräuselungen wie in aufgeblähten Segeln sich fängt und die Wassermasse fortschiebt. Die großen Wogen entstehen aber nur durch Superposition vieler einzelner kleiner Wirkungen und müssen deshalb in gleichem Maße wie diese geschwächt werden. Weshalb nun aber die Bildung der Kräuselungen verhindert wird, ist nicht ganz aufgeklärt.

Nach Aitken (1883) kann man sich vorstellen, dass, ähnlich wie dies früher von Seifenlamellen erwähnt wurde, auch bei dünnen Oelschichten die Oberflächenspannung von einer bestimmten Dicke an mit abnehmender Dicke der Schicht zunimmt, so dass, wenn der Wind an einer Stelle eine Welle, also Vergrößerung der Oberfläche hervorzubringen sucht, die vergrößerte Spannung der hierdurch verdünnten Schicht auf die benachbarten Theile der Schicht einwirkt und sie heranzieht. Es ist somit die Bildung einer Welle verbunden mit einer Verschiebung der ganzen benachbarten Oelschicht und die hierzu nöthige Arbeit wird geleistet auf Kosten der Kraft des Windes, welcher somit nicht im Stande ist ebenso hohe Wellen zu erzeugen, als wenn die Oelschicht nicht vorhanden wäre. Die Arbeit zum Verschieben der Oelschicht ist deshalb nicht unbeträchtlich, weil dabei das darunter befindliche Wasser in Folge der Reibung ebenfalls mit bewegt wird, so dass an Stelle von Wellen lebhafte wirbelnde Bewegungen unterhalb der Wasseroberfläche entstehen.

Was nun den Ausbreitungsvorgang selbst betrifft, so haben sich nach Franklin weiter damit beschäftigt: Mann (1780), Wall (1785), de

Heyde, Romieu, van Bergen, Lichtenberg, Volta, Benedict, Saussure, Dardenne, Prévost (1797), Biot, Sérullas, Lehot, Matteucci, Joly und Boisgiraud, Brugnatelli, Venturi, Dutrochet, Carradori (1797), Draparnaud (1803), Link (1806), Young (1807), Lampadius, von Obermayer, Fusinieri (1821), Schweigger-Seidel, Weber (1825), Frankenheim (1835), Schefczick, van Beek (1842—1843), Tomlinson (1843—1846), Dispan, Hagen (1845) u. a.

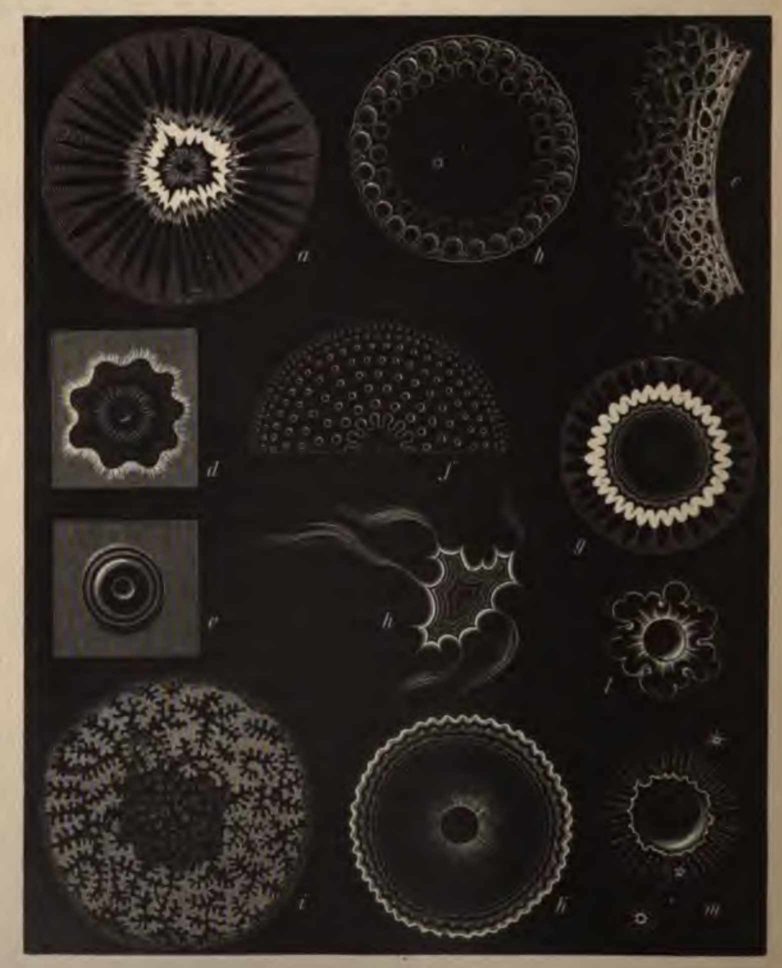


Fig. 113.

Die Beobachtungen Tomlinsons (1843, 1861, 1864 und später) hatten namentlich das Ziel die »Cohäsionsfiguren« d. h. die Formen, welche Tropfen einer Flüssigkeit ...ehmen, wenn sie sich ausbreiten, näher

kennen zu lernen. Es zeigt z. B. Fig. 113*e* die Ausbreitungsfigur von Alkohol auf Kokosnussöl, *d* von Alkohol auf Spermaceti, *f* von käuflichem Holzgeist auf Ricinusöl, die Figg. *a* und *g* von kampherhaltigem Spiritus auf Olivenöl, Fig. *h* von Terpentinöl auf Schwefel, *i* von Lavendelöl auf Wasser, *k* von Kampherspiritus auf Spermaceti, *c* Olivenöl auf Wasser, *b* Naphta und *m* Kreosot auf Wasser.

Die eingehendste Untersuchung und zugleich die erste, welche die bei der Ausbreitung wirkenden Kräfte ins Auge fasst, rührt von Paul du Bois-Reymond (1854, 1858 und 1869) her. Als schönstes Beispiel der Ausbreitung stellt er diejenige von Alkohol auf Oel hin. »Bringt man in einen dunklen, matten Teller eine Oelschicht von etwa 8 mm Dicke und legt einen Tropfen Alkohol darauf, so sieht man, während der Tropfen sich zu großer Dünne ausbreitet, eine Vertiefung von etwa einem Millimeter entstehen. Diese Vertiefung ist tellerförmig und wird vom Alkohol überzogen. Sie bleibt so lange, als Alkohol sichtbar ist. Ihr Dasein erkennt man an der veränderten Spiegelung des Oeles. Wenn die Oelschicht mächtiger als 8 mm ist, so bleibt die Oeloberfläche an der Ausbreitungsstelle eben. Nimmt die Mächtigkeit der Oelschicht dagegen ab bis zu 3 mm und darüber, so wird die Vertiefung immer auffallender, bis schließlich eine bestimmte Niedrigkeit erreicht ist, bei welcher die Oelschicht durchbrochen wird. Dann erreicht der Alkohol den Boden des Tellers, überzieht ihn, als wäre er trocken gewesen und treibt das Oel mit wulstigem Rande vor sich hin.« Wählt man statt des festen Bodens, den das Oel im Teller hat, einen flüssigen z. B. eine Wassermasse in einem Glaskasten mit parallelen Wänden, so sieht man das Wasser unter der Ausbreitungsstelle sich beulenartig erheben, und eine nähere Untersuchung zeigt, dass dies bedingt ist durch eine äußerst lebhafte Wirbelbewegung im Oel, die gleichzeitig auch die Wassermasse mit in Bewegung setzt. Solche Bewegungen beobachtet man selbst dann, wenn nur ein Theil der Oberfläche durch Dämpfe etwas verunreinigt wird und sich in Folge dessen auszubreiten strebt, etwa in der Weise, dass man eine Flasche mit Aether so neigt, dass die Aetherdämpfe herausfliessen und auf eine etwa 3 bis 4 mm dicke, auf Wasser befindliche Oelschicht fallen.

»Läßt man aus einem Alkoholbassin mit constantem Niveau den Alkohol durch eine Röhrenleitung aus einer feinen Spitze auf die Oberfläche des Oeles fließen, so erhält man eine stationäre Ausbreitung und dementsprechend auch stationäre Wirbelbewegung in der Flüssigkeit. Durch Anzünden des sich verbreitenden Alkohols (wobei man letzteren von unten der Oberfläche zuführt) kann die Bewegung zu großer Heftigkeit gesteigert werden. Die sich ausbreitende Alkoholschicht ist an ihrer Peripherie so dünn, dass sie die Newton'schen Farben zeigt, doch in umgekehrter Reihenfolge wie bei dem Newton'schen Experiment.«

»Statt des Schwarz fängt die Schicht mit einem eigentümlichen Braungrau an, welches gleichsam in Fetzen gerissen auseinander läuft. ... Nach dem Grau kommt, eine schmalere Zone als dieses bildend, Bläulichweiss, das übrigens ziemlich intensiv blau ist, und darauf in rascher Aufeinanderfolge die übrigen Farben des ersten Ringes. Dem Centrum etwas näher sieht man zuweilen noch den zweiten Ring, sehr selten vollständig, aber Violett und Blau ziemlich häufig. Es hängt dies von den Umständen ab, die ich noch erörtern werde. Auf das Ringsystem folgt bis zum Centrum der Ausbreitung eine Zone, welche ich die körnige nenne, weil sie, von unten durch das Oel gesehen, den Eindruck macht, als wäre sie mit feinem Sande bedeckt. Diese Zone ist besonders schön bei der Ausbreitung des Aethers auf Oel zu sehen, wo sie den ganzen Durchmesser einnimmt, weil keine Farbenringe gegenwärtig sind. Endlich sieht man bei genauer Beobachtung jenseits des Grau eine schwache aber ganz scharfe Falte in der Oeloberfläche, welche die Stelle zu sein scheint, wo die Ausbreitungsströmung in das Oel eindringt.«

Ueber die Ursache der Erscheinung wagt es P. du Bois-Reymond nicht eine bestimmte Hypothese aufzustellen. Er hält es für wahrscheinlich, dass eine Abstoßung der Theilchen auftritt, die dann hervortritt, wenn eine Flüssigkeit sehr dünn auf einer Ebene vertheilt ist. Die Abstoßung wäre eine ähnliche, wie an der freien Oberfläche, wo sie sich als Verdunstung zu erkennen giebt. Capillare Kräfte können nicht die Ursache sein. »Es können die an der Oberfläche wirkenden Kräfte, wenn ihre Intensität nur von der Gestalt der Oberfläche abhängt, einen Antrieb zur Bewegung nicht mehr ausüben, sobald die Oberfläche eine feste Gestalt angenommen ..., nenne man diese Kräfte Laplace'schen Druck, Young'sche Spannung oder Gauss'sches Oberflächenpotential. Wenn ein Luftstrom an einer Stelle in einen Gummiballon eintritt und ihm an einer andern Stelle ein Austritt gestattet ist, so wird er zuerst den Ballon aufblasen, bis zu einer gewissen Spannung seiner Wandungen und wird von da ab gleichförmig strömend ein- und austreten, ohne dass die Spannung des Ballons irgend eine Wirkung auf seine Geschwindigkeit mehr ausübte, den man vielmehr durch einen eisernen sich ersetzt denken darf. Bei der stationären Ausbreitung verharren also die capillaren Triebfedern in unveränderter Spannung und sie sind es also nicht, die fortdauernd Oelmassen centrifugal forttreiben und die dadurch erzeugte Reibung überwinden.«

Gleichzeitig mit P. du Bois-Reymond hat sich auch J. Thomson (1855) mit diesen Erscheinungen beschäftigt. Seine Resultate sind im wesentlichen dieselben. Um die Bewegungen in der Oberfläche deutlicher zu erkennen, bestreute er letztere mit Lycopodium. Er zeigt ferner, dass die Flüssigkeit auch im Stande ist an den Gefäßwänden, also an

festen Körpern emporzukriechen und erinnert an die bekannte Thatsache, dass alkoholreicher Wein in einem benetzten Glase ebenfalls sich an den Wänden emporzieht, sich dann in einzelnen Tröpfchen sammelt, worauf diese, sobald sie zu schwer werden wieder herabsinken, eine Erscheinung, die aufhört, sobald man das Glas verschließt. C. Varley hat ähnliche Erscheinungen mikroskopisch beobachtet.

In Kürze mag noch beigefügt werden, dass durch die großen Arbeiten von Lüdtge (1869), van der Mensbrugghe und insbesondere Quincke (1870) die Phänomene einer nochmaligen gründlichen Untersuchung unterworfen und vollkommen durch die Wirkung der Oberflächenspannung erklärt wurden, derart, dass Ausbreitung stattfindet, wenn die Oberflächenspannung der als Substrat dienenden Flüssigkeit größer ist, als die Resultirende aus den Oberflächenspannungen auf der unteren und oberen Seite der sich ausbreitenden Flüssigkeit.

Auch Marangoni (1871) hat eine solche Erklärung versucht, welche aber wegen Nichtberücksichtigung der Spannung an der gemeinschaftlichen Fläche beider Flüssigkeiten unzulässig ist. In neuester Zeit macht O. Reynolds (1882) wieder auf die noch unerklärte Falte oder Erhebung des Wassers an der Grenze der Oelschicht aufmerksam und darauf, dass auf das Wasser aufgestreuter Schwefelstaub erst dann in Bewegung geräth, wenn das sich ausbreitende Oel ihn erreicht.

c) Diffusion.

Wenn man durch einen Punkt im Innern einer Flüssigkeit eine Ebene gelegt denkt, so würde längs dieser Ebene, falls dieselbe wirkliche Trennungsebene wäre, in jeder Hälfte der Flüssigkeit eine Oberflächenspannung existiren. Ist die Ebene aber nur eine gedachte, so muss die Oberflächenspannung gleich Null sein, da man in jeder beliebigen Richtung durch den Punkt eine derartige Ebene gelegt denken kann und alle diese Oberflächenspannungen, wenn sie existirten, sich aufheben würden. Man wird also den Punkt ohne Ueberwindung einer Kraft (abgesehen von der inneren Reibung) aus der einen Hälfte der Flüssigkeit in die andere bringen können. Dasselbe wird annähernd der Fall sein, wenn die beiden Hälften der Flüssigkeit nicht genau gleich sind, die eine Flüssigkeit also z. B. einen etwas kleineren Brechungsexponenten besitzt als die andere oder eine andere Farbe.

Thatsächlich beobachtet man auch in diesem Falle eine leichte Verschiebbarkeit der Theilchen an der Grenze, ja im Laufe der Zeit tritt die Verschiebung ganz von selbst ein, die Färbung an der Grenze erscheint verwaschen, der Brechungsexponent ändert sich stetig, wenn wir von der einen Hälfte durch die Grenzfläche in die andere über-

gehen. Voraussetzung, dass eine solche »Diffusion« eintreten könne, ist also, dass die Oberflächenspannung an der Grenze der beiden Flüssigkeiten gleich Null sei und man kann auch umgekehrt sagen: Ist die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten gleich Null, so sind die Flüssigkeiten unbeschränkt mischbar.

Zur primitiven Messung der Diffusionsgeschwindigkeit fängt man nach J. J. Coleman (1887) erst die leichtere, dann die schwerere Flüssigkeit in eine vertikale Glasröhre auf und lässt sie nach stattgehabter Diffusion in kleinen Portionen, die analysirt werden, unten wieder ab.

Um den Vorgang der Mischung zu begreifen, muss man annehmen, dass die Flüssigkeiten aus getrennten kleinen Theilchen (Molekülen) bestehen, die sich zwischen einander hineinschieben. Wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass der Mensch im Stande sei, alles Geschehen der Natur zu begreifen, so wäre dieser Vorgang ein Beweis für die Existenz von Molekülen. Wir machen hier die Annahme, dass dies nicht der Fall sei.

Der Umstand, dass sich ohne Aenderung des Gesammtgewichtes nach genügend langer Zeit ein Gleichgewichtszustand herstellt, so dass die Beschaffenheit der Flüssigkeit an allen Punkten dieselbe ist und zwar die Mitte hält zwischen den Eigenschaften der beiden ursprünglichen Flüssigkeiten, ja dass wir durch geeignete Mittel aus beliebigen Theilen der Mischung die beiden ursprünglichen Stoffe wieder abscheiden können, spricht allerdings sehr dafür, dass die Stoffe bei dem Vorgange der Mischung erhalten bleiben und wie angedeutet eine Bewegung ausführen.

Da die Diffusion auch noch eintritt, wenn die Flüssigkeiten nur minimale Differenzen zeigen, so schließt man, dass sie auch noch möglich ist, wenn die Unterschiede völlig fehlen, d. h. wenn es sich nur um zwei Theile derselben Flüssigkeit handelt. In jeder Flüssigkeit müssten also fortwährend innere Strömungen existiren, die sich unserer Wahrnehmung entziehen.

Man hat eine solche Bewegung wirklich mittels des Mikroskops zu erkennen geglaubt. Im Jahre 1827 entdeckte der berühmte englische Botaniker Robert Brown mit Hülfe eines stark vergrößernden Mikroskops eine höchst eigenthümliche Bewegung feiner, in Wasser oder anderen Flüssigkeiten suspendirter Körperchen, welche gewöhnlich nach ihm die Brown'sche Molekularbewegung genannt wird.

Man denke sich in einer Flüssigkeit schwebend einen Körper von nahe gleichem spezifischem Gewicht, so wie etwa die bekannten Plateauschen gefärbten Oeltropfen in der Mischung von Wasser und Alkohol. Wie lange wir auch warten mögen, der Tropfen wird, falls nicht etwa äußere Kräfte mitwirken, strenge dem Gesetz der Trägheit folgend in der ein-

mal angenommenen Lage verharren und nur wenn wir die Flüssigkeit durch Umrühren, Erwärmen u. dergl. in Bewegung setzen, wird auch er sich mit bewegen und der allgemeinen Strömung folgen. Ganz anders mikroskopisch kleine Körperchen, z. B. die Fetttröpfchen in verdünnter Milch. Hier werden wir gerade umgekehrt vergeblich abwarten, bis ein solches Tröpfchen zur Ruhe kommt, es bewegt sich immerfort, unregelmäßige Zickzacklinien beschreibend hin und her, um eine selten erreichte Mittellage unstät vibrirend, und nur wenn es an der Wand des Gefäßes zufällig haften bleibt oder wenn sich mehrere zu einem größeren Conglomerat vereinigen, nimmt die Bewegung ein Ende.

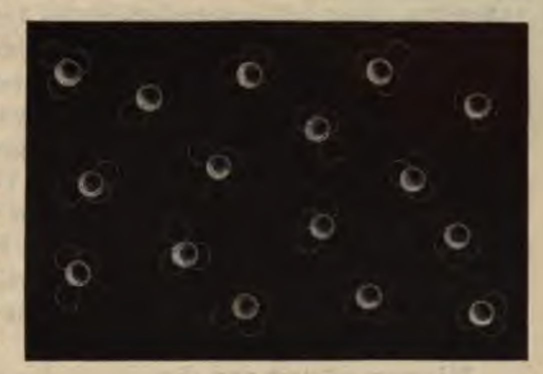


Fig. 114.

Die Fig. 114, in welcher je drei vorhergehende Lagen der Kügelchen punktirt angedeutet sind, soll diesen Bewegungszustand einigermaßen versinnlichen.

Nach Regnauld (1857), welcher nähere Messungen über die in Betracht kommenden Dimensionen ausführte, ist zur Beobachtung etwa 500-fache Vergrößerung erforderlich; denn Kügelchen von 0,00025 mm Radius bewegen sich unter gewöhnlichen Umständen nur durch eine Weglänge von 0,0025 mm. Regnauld glaubte die Erscheinung in einfachster Weise erklären zu können durch die einseitige Erwärmung der suspendirten Körperchen durch das vom Spiegel des Mikroskops zugestrahlte Licht, welches durch Absorption an der Oberfläche der Partikelchen in Wärme umgesetzt wird und so in der Nähe eines jeden feine Strömungen in der Flüssigkeit erzeugen muss, welche gerade so lange dauern, als die Bestrahlung andauert und wohl ausreichen dürften, die unregelmäßig zitternden Bewegungen der freischwebenden Theilchen hervorzurufen. Wurde durch Einschaltung eines dunklen Glases vor den Objektträger des Mikroskops das einfallende Licht abgeschwächt, so zeigte sich auch in der That die Bewegung verlangsamt.

Mit diesem Resultate steht nun durchaus nicht im Einklang das Ergebnis der eingehenden Untersuchung dieser Bewegungen durch Chr. Wiener (1863). Um alle störenden Einflüsse möglichst zu beseitigen, brachte derselbe den zu untersuchenden Flüssigkeitstropfen in ein völlig luftdicht abgeschlossenes Gefäßchen. An ein kleines hohles Glas, gewöhnliches Brillenglas, wurde auf der einen Seite ein ebener ringför-

miger Rand eingeschliffen, der mit Fett bestrichen wurde. In die flache Höhlung wurde ein Wassertropfen mit einem sehr feinen pulverisirten Körper, wie Quarz, chemisch niedergeschlagene Kieselsäure, Bleiweiß, Schweinfurter Grün oder Gummigutt (letzteres besonders geeignet) eingebracht und nun ein Deckgläschen aufgelegt, welches bei schwachem Andrücken einen vollkommen luftdichten Verschluss herstellte. Der Tropfen benetzte dann auch das Deckgläschen. Ein solcher Tropfen (von 3 mm Durchmesser und 0,33 mm Höhe) zeigte 12 Tage hindurch die zitternde Bewegung der Körperchen in unveränderter Weise, wenigstens bei Anwendung von Gummigutt, die übrigen Körper setzten sich allzurasch zu Boden. Der mittlere Weg eines Theilchens ergab sich immer zu 0,001 bis 0,002 mm, mochte nun das Mikroskop im Zimmer von 17° C. verbleiben oder plötzlich vor dem Fenster der Winterkälte von + 1° ausgesetzt oder dicht an den wärmesprühenden Ofen oder in direktes Sonnenlicht gebracht werden — ganz entgegengesetzt der Theorie von Regnauld.

Wiener erörtert nun die verschiedenen etwa denkbaren Ursachen der Bewegung. Kleine lebende Wesen, Infusorien und dergleichen sind durch die Vorsichtsmaßregeln bei den Versuchen völlig ausgeschlossen, ebenso Bewegungen durch Erschütterung, Verdunstung oder durch Ungleichmäßigkeit der Temperatur. Es kann auch die Bewegung nicht verursacht sein durch irgend eine gegenseitige Attraktion oder Repulsion zwischen den Theilchen, denn sie bleibt durchaus die gleiche, ob viel oder wenig Theilchen in der Flüssigkeit sich befinden, ob diese einander nahe stehen oder sich in großer Entfernung befinden. Die einzige denkbare Ursache kann nur ein innerer, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlicher Bewegungszustand sein, der sich der direkten Wahrnehmung entzieht, aber indirekt dadurch erkennbar wird, dass sehr feine suspendirte Körperchen mit in Bewegung gerathen. Wiener gewinnt so eine Basis zu einer Molekulartheorie des Flüssigkeitszustandes, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Versuche Wiener's wurden in ähnlicher Weise, namentlich auch durch Messung mit Hülfe eines in sehr kleine Quadrate eingetheilten Okularmikrometers fortgesetzt von S. Exner (1867). Um Verdunstung u. s. w. auszuschließen, bedeckte Exner den auf einen gewöhnlichen Objektträger aufgebrachten Tropfen mit einem Deckglas, so dass eben der ganze capillare Raum von Flüssigkeit erfüllt war, und schloss nun die Ränder durch Auftragen von Asphaltlack vollkommen luftdicht gegen die Atmosphäre ab. Als Objekte dienten gefällter Schwefel, gefällter Mastix, Zinnober, gepulverte Kohle, Glimmer u. s. w., hauptsächlich aber wieder Gummigutt. Das Gummigutt, wie es im Handel vorkommt, enthält ziemliche Quantitäten von arabischem Gummi. Um diesen

zu beseitigen, wurde das Farbharz in Weingeist aufgelöst, die Lösung von dem Gumminiederschlag filtrirt und nun auf dem Wasserbade unter fortgesetztem Wasserzusatz wieder vom Alkohol befreit. In der so hergestellten Emulsion blieben die Gummiguttpartikelchen unter gewöhnlichen Verhältnissen bis ins Unbegrenzte suspendirt, mochte man sie noch so sehr vor äußeren Einflüssen schützen.

Die Messungen ergaben vor allem, dass die Bewegung wesentlich beeinträchtigt wird durch die Viskosität der Flüssigkeit. Wurde z. B. das Wasser durch Zusatz von Glycerin mehr und mehr verdickt, so nahm die Geschwindigkeit entsprechend mehr und mehr ab und schon bei der Concentration des gewöhnlichen käuflichen Glycerins (spezifisches Gewicht = 1,21) hörte die Bewegung vollständig auf.

In Uebereinstimmung mit der Theorie Regnauld's ergab sich dagegen eine wesentliche Abhängigkeit der Erscheinung von Licht und Wärme. Waren z. B. die zurückgelegten Wege unter gewöhnlichen Verhältnissen = 6,17 (Mittel aus mehreren Beobachtungen, willkürliche Theile), so vergrößerten sie sich, wenn die strahlende Wärme eines Bunsen'schen Brenners auf den Spiegel des Mikroskops fiel, bis zu 14,17. Fiel direktes Sonnenlicht durch ein mit Alaunlösung gefülltes Gefäß auf den Spiegel, so betrug die Bewegung 8,25, wurde das Gefäß entfernt 11,5. Wurde gar der Objekttisch bis auf 43° erwärmt, so stiegen die Wege bis zu 15,67. In Glycerin, welches zu zähe war, um unter gewöhnlichen Verhältnissen die Bewegung zuzulassen, trat dieselbe sehr deutlich auf, als die Temperatur bis auf 50° C. erhöht wurde. Ein Körperchen, welches bei grellem Lichte die Geschwindigkeit 14 zeigte, zeigte in gedämpftem nur noch 10.

Als drittes Resultat ergab sich, dass die Bewegung mit Zunahme des Volumens der Körperchen außerordentlich rasch abnimmt, so dass bei Gummigutttheilchen von nur 0,004 mm Durchmesser kaum mehr eine Spur davon zu beobachten ist.

In hohem Maße interessant ist endlich das vierte Ergebnis der Versuche Exner's, dass nämlich die Brown'sche Bewegung im Stande ist Arbeit zu leisten, d. h. eine Quantität der pulverförmigen Masse entgegen der Wirkung der Schwere in beträchtliche Höhe zu transportiren.

Wurde ein Probegläschen theilweise mit der in oben beschriebener Weise hergestellten Gummiguttemulsion gefüllt, alsdann mittels einer Pipette vorsichtig klares Wasser aufgeschichtet, und nun das Gläschen in einem größeren Behälter mit Wasser an einem Orte von möglichst constanter Temperatur aufgestellt, so sah man bald die erst scharfe Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten verwaschen werden und die entstehende Trübung immer weiter nach oben fortschreiten, bis schließlich die ganze Flüssigkeit dieselbe Färbung angenommen hatte. Selbst

wenn die beiden Flüssigkeiten durch eine Scheidewand aus Filtrirpapier getrennt wurden, konnte man nichtsdestoweniger diese Diffusion der Gummiguttpartikelchen beobachten.

Die gleichen Umstände, welche die unter dem Mikroskop beobachtete Bewegung der Theilchen begünstigten, förderten auch diese Wanderung nach oben, so namentlich Licht und Wärme. Wurde aber der Apparat in einem finstern Eiskeller aufgestellt, so zeigte sich nicht nur kein Aufsteigen der Theilchen, sondern sogar schon nach drei Tagen ein deutlicher Bodensatz, so dass Exner empfiehlt, Flüssigkeiten mit fein zertheilten Niederschlägen, die sich unter gewöhnlichen Umständen nicht zu Boden setzen, dadurch zu klären, dass man sie in kalte dunkle Räume bringt. Als Ursache der Erscheinung betrachtet Exner nach alledem »kleine Strömchen in den Flüssigkeiten, welche die Partikeln mitreißen«. Es würde dies stimmen zu der von Regnauld gegebenen Erklärung, über welche sich Exner indess nicht weiter ausspricht.

Zwei Jahre später erschienen zwei Arbeiten von Stanley Jevons und Dancer (1869), die nur wenig Neues lehrten. Jevons beobachtete, dass Salzlösungen die Bewegungen erheblich beeinträchtigen, während Gummilösung die Dauer der Bewegung vergrößert. Nach ihm würde die Erscheinung als elektrisches Phänomen aufzufassen sein. Dancer findet, dass auch die Form der Partikelchen von Einfluss sei und regelmäßige sphärische Form als günstigste betrachtet werden könne. Bei Quecksilber und Schwefel in Wasser konnte er gar keine Bewegung beobachten. Letzteres ist wohl ein Irrthum, wenigstens gefällter Schwefel zeigt, wie ich früher (1877) selbst beobachtete, die Erscheinung recht gut.

Van der Mensbrugghe (1872), welcher als bekannt voraussetzt, dass die Brown'sche Bewegung am intensivsten in einem Gemisch von destillirtem Wasser mit einer flüchtigen Flüssigkeit zu beobachten sei, hält für wahrscheinlich, dass dieselbe dadurch bedingt sei, dass die suspendirten Körperchen mehr oder weniger fettig seien, in Folge davon zur Entwicklung kleiner Gasbläschen Anlass geben und hierdurch veranlasst von Zeit zu Zeit die Lage wechseln.

Renard (1874) beobachtete die Erscheinung bei Bleiweiß, Kupferoxyd, rothem Quecksilberoxyd, verschiedenen Tinten und Farben, z. B. Carmin, Berlinerblau u. s. w., und auch bei Jodniederschlägen. Ein Tropfen Jodtinktur mit Wasser gemengt giebt eine große Zahl sich abscheidender Krystallnadeln. Dieselben, etwa 0,0015 mm lang, oscilliren außerordentlich lebhaft hin und her, lösen sich aber gleichzeitig wieder auf und verschwinden. Von Flüssigkeiten wurden untersucht: Oel in Wasser, Petroleum in Alkohol vertheilt und dann mit Wasser vermischt, verdünnte Milch und Harzniederschläge erhalten durch Fällung verdünnter alkoholischer Lösung mit Wasser. Hierbei entstehen sehr lebhafte

Bewegungen bis zu 0,007 bis 0,008 mm. Endlich wurde die Bewegung auch bei Gasbläschen wahrgenommen, welche dadurch erzeugt waren, dass etwas Seifenwasser in einem mit dem betreffenden Gas gefüllten Kolben einige Minuten sehr heftig geschüttelt wurde. Es zeigte sich dabei deutlich, dass die Schnelligkeit der Bewegung eine um so größere ist, je kleiner der Durchmesser ist. Deutlich sichtbare Oscillationen waren noch an Bläschen von 0,008 mm Größe wahrzunehmen. Renard ist der Ansicht, dass sich die Erscheinung nur durch einen inneren Bewegungszustand in der Flüssigkeit erklären lasse.

Man sieht, die Brown'sche Bewegung kann noch nicht als völlig aufgeklärt betrachtet werden. Es wäre sehr wohl möglich, dass durch Bestrahlung die Körnchen ungleichmäßig erwärmt und durch Dichteänderungen der Flüssigkeit oder der Oberflächenspannung der Flüssigkeit an der Oberfläche der festen Körperchen in allernächster Nähe schwache Strömungen bedingt werden, wodurch diese in andere Lage gerathen, dadurch wieder in anderer Weise erwärmt werden wie zuvor, abermals ihre Lage ändern u. s. w.

Ob also Diffusion auf einer Strömung in der Flüssigkeit beruht, kann nicht als entschieden betrachtet werden, solange eine solche Strömung nicht bestimmt nachgewiesen ist und namentlich auch dargelegt ist, inwiefern diese Bewegung zu einer Ausbreitung führt; denn bei der Brown'schen Bewegung schwingen die Theilchen nur um mittlere Gleichgewichtslagen und zeigen kein Bestreben sich auszubreiten, falls nicht durch warme Umgebung Strömungen in der Flüssigkeit hervorgerufen werden, die die Theilchen mit sich fortführen.

Selbst die Abwesenheit einer Oberflächenspannung an der Grenze mischbarer Flüssigkeiten erscheint nicht ganz erwiesen. In erster Linie erweckt die Existenz beschränkt mischbarer Flüssigkeiten Zweifel hieran. Man könnte zwar denken, dass zwei Flüssigkeiten in Berührung gebracht sich mischen, d. h. die Oberflächenspannung Null haben, dass aber die beiden Flüssigkeiten, welche durch allmähliche Mischung entstehen, schließlich eine von Null verschiedene Oberflächenspannung erreichen, so dass, nachdem jede der beiden Flüssigkeiten einen bestimmten Procentsatz der andern aufgenommen hat, Bildung einer scharfen Grenze erfolgt und weitere Mischung unmöglich wird. Die Erfahrung lehrt nun aber, dass in derartigen Fällen beschränkter Mischbarkeit eine Flüssigkeit runde Tropfen in der andern bildet, die deutliche Oberflächenspannung zeigen. Man müsste also annehmen, dass in dem Momente, in welchem Sättigung eintritt, plötzlich die Oberflächenspannung einen von Null verschiedenen Werth annehme, was sicherlich unrichtig ist, da dann erst beim Eintritt der Sättigung die eine Flüssigkeit sich plötzlich in Tropfen zusammenziehen müsste.

In manchen Fällen sind zwei Flüssigkeiten in höherer Temperatur unbeschränkt mischbar und erst beim Abkühlen tritt Scheidung in zweierlei Mischungen ein, von welchen die eine in Form von Tropfen in der andern erscheint (z. B. Lösung von Mandelsäure in Xylol).

Man kann sich nun die Frage vorlegen, was geschieht, wenn ein Tropfen des einen Gemenges sich in dem andern befindet und man erwärmt denselben auf einer Seite, so dass hier die scharfe Trennungsfläche verschwindet, ein allmählicher, diffuser Uebergang der einen Flüssigkeit in die andere stattfindet? Existirt auch noch in dieser diffusen Uebergangsschicht eine Oberflächenspannung, welche im Stande ist, der Spannung in der Oberfläche der andern scharfbegrenzten Hälfte des Tropfens das Gleichgewicht zu halten oder existirt eine solche nicht und was wird dann aus dem Tropfen?

Thatsächlich stößt man bei mikrokrystallographischen Untersuchungen sehr oft auf solche »halbbegrenzte« Tropfen, wie ich sie der Kürze halber nennen will, sogar schon ohne die hier geforderte Temperaturerhöhung, nämlich beim Zusammenmischen von drei Flüssigkeiten (z. B. Wasser, Alkohol und Benzol oder Wasser und gefärbter Alkohol), wobei, wie leicht einzusehen, ähnliche Verhältnisse eintreten müssen. Leider wird die Beobachtung dieser Gebilde sehr gestört durch die ihre Entstehung begleitende Contaktbewegung, welche zahllose kleine Wirbel veranlasst. Man gewinnt übrigens dennoch, obschon die meisten dieser Tropfen sich nicht im statischen Gleichgewicht befinden, insofern die durch die Wirbel veranlasste Reibung sich mit der Wirkung der Oberflächenspannung zusammensetzt, den Eindruck, dass dieselben, abgesehen von der langsam fortschreitenden Diffusion, im Stande wären, sich auch ohne die Wirbelbewegungen zu erhalten. Die Oberfläche würde sich gewissermaßen beim Uebergang in die diffuse Zone in unendlich viele Oberflächen zerspalten, in deren jeder nur eine unendlich geringe Spannung herrscht, die aber in ihrer Gesammtheit nichtsdestoweniger eine Resultante erzeugen, die der Spannung in dem scharf begrenzten Theile das Gleichgewicht halten kann. Ist dies aber der Fall, dann werden wir ebenso von einer Oberflächenspannung sprechen können, wenn die ganze Oberfläche des Tropfens verschwommen wird, d. h. wenn sich derselbe in eine Schliere verwandelt. Thatsächlich ist es mir indess nicht gelungen, eine solche nachzuweisen. In die Länge gezogene Schlieren zeigen nicht das Bestreben, sich zu kugelförmigen Gebilden zusammenzuziehen, so wie dies bei langgezogenen Tropfen der Fall ist. Vermuthlich liegt die Ursache indess in der allzugroßen Zähigkeit derjenigen Flüssigkeiten, in welchen sich Schlieren leicht erzeugen lassen.

Wenn eine Oberflächenspannung an Schlieren existirt, wäre es interessant zu untersuchen, ob dieselben auch eine Art Lichtreflexion zeigen.

Elektromotorische Kräfte treten an verwaschenen Oberflächen ebensogut auf wie an scharfen.

Besonders geeignet zur Beobachtung halbbegrenzter Tropfen erscheint die Tropfenbildung beim Zusammenmischen und Erhitzen eines Gemenges von Olivenöl und Oleïn mit einem Gemenge von Anilin mit Ammoniak.

Lässt man geschmolzenes Silbernitrat zu bereits geschmolzenem Chlor-, Brom- oder Jodsilber zufließen, so entwickeln sich ebenso zahlreiche, sehr kleine Tröpfchen, die meist nur auf einer Seite scharf begrenzt sind, auf der andern allmählich in das geschmolzene Nitrat übergehen.

d) Contaktbewegung.

Wie eben bemerkt, treten an der Grenze zweier unbeschränkt mischbarer Flüssigkeiten mit Luft oder einer dritten, damit nicht oder nur theilweise mischbaren Flüssigkeit zuweilen gleichmäßige, lang andauernde, zuweilen in regelmäßigen Intervallen pulsirende Wirbelbewegungen ein, welche besonders bei mikroskopischen Untersuchungen häufig beobachtet werden und deshalb kurz »Contaktbewegungen« genannt werden mögen, obschon sie ihrem Wesen nach nichts anderes als Ausbreitungserscheinungen in Folge unmöglicher Randwinkelbildung sind. Sie erinnern in mancher Hinsicht an Bewegungserscheinungen, wie wir sie im Reiche der niederen Organismen beobachten, worauf bereits Dutrochet (1841) und E. H. Weber (1855) aufmerksam gemacht haben.

Hierher gehört z. B. die Strömung beim Zusammentreffen von Wasser mit Alkohol, ferner die Strömungen, wie sie an Luftblasen in von unten erwärmtem Alkohol oder besser geschmolzenem Chlorblei stattfinden, in welchen Fällen rings um die Luftblasen die Flüssigkeit in heftiger wirbelnder Bewegung sich befindet, ferner die Strömungen von Phenol gegen einen darauf gebrachten Tropfen Wasser u. s. f.



Fig. 115.

Legt man auf einen Objektträger ein Deckgläschen und lässt darauf von der einen Seite etwas Alkohol, von der andern etwas mit Gummigutt gelbgefärbtes Wasser in den capillaren Zwischenraum eintreten, so bleiben in der Regel zwischen Alkohol und Gummiguttemulsion einige Luftblasen übrig. An allen diesen Luftblasen nun sieht man alsbald eine oft äußerst lebhafte Strömung eintreten, welche durch die im Wasser suspendirten Gummigutttheilchen sichtbar gemacht wird und etwa so verläuft, wie es die Pfeile in Fig. 115 andeuten, wobei angenommen ist, dass sich oben Wasser, unten Alkohol befinde und das Wasser langsam

zum Alkohol fortschreite. »So entstehen, sagt Weber, zu beiden Seiten der Luftblase zwei Kreisläufe, die längere oder kürzere Zeit fortdauern. Diese Kreisläufe dauern nämlich nur kurze Zeit fort, wenn der Farbstoff im Strömen begriffen ist und immer neuer und neuer sich verbreitender Farbstoff an der Luftblase ankommt und wenn er sich schnell an ihr vorbeibewegt; sie dauern dagegen längere Zeit fort, wenn kein neuer Farbstoff mehr ankommt oder wenn er sich wenigstens nur sehr langsam dahin bewegt. Zwischen den beiden Kreisläufen der Farbetheilchen scheint sich auch auf der einen Seite Spiritus nach der Luftblase hin und auf der andern von ihr wegzubewegen.« Letzteres muss etwas modificirt werden, denn diese Bewegung des Alkohols ist nach meinen Beobachtungen (1877) nicht nebensächlich, sondern gerade die Hauptsache. Der Alkohol, welcher einerseits die Luftblase begrenzt, sucht sich nämlich auf dem an der andern Seite befindlichen Wasser auszubreiten, wird aber dabei vom Wasser absorbirt, so dass fortwährend neuer Alkohol nachströmt und eine sehr lebhafte Strömung auf Seite des Alkohols entsteht, wobei der Alkohol, welcher zweckmäßig durch einen Anilinfarbstoff gefärbt wird, in Form eines schlanken Kegels an der Blase endigt. Weber hat der sekundären Strömung der Farbstoffemulsion, welche bei seiner Beobachtungsmethode freilich fast einzig zur Anschauung kommt, zu große Bedeutung beigelegt, weshalb er denn auch über die eigentliche Ursache der Erscheinung nicht ins Klare kommen konnte. Er vermuthete sogar die Wirkung elektrischer Kräfte.

Eine höchst auffällige Modifikation der Strömung tritt dann ein, wenn der Alkohol in Folge seiner Trägheit die ganze Luftblase in größerer Menge umfließt, so dass dadurch die eigentliche Ursache der Bewegung beseitigt wird. Sofort sieht man dann letztere ins Stocken gerathen, und es dauert längere Zeit, bis sich der auf Seite des Wassers befindliche Alkohol durch Diffusion verbreitet oder richtiger verdünnt hat, worauf die Strömung in Kurzem in früherer Stärke wieder anhebt, um aber alsbald von neuem ins Stocken zu gerathen. ». . . so wiederholt sich bisweilen diese Unterbrechung und Wiederherstellung in gleichen Pausen und die Cirkulationen erfolgen dann stoßweise in rhythmischen Pulsen, z. B. in jeder Sekunde einmal.« . . . »Nicht immer sind die beiden Cirkulationen zu beiden Seiten der Luftblase gleich groß. Bisweilen geht der eine Cirkulationsstrom um einen sehr großen Theil der Luftblase herum, während der andere sehr kurz ist und nur einen Wirbel bildet.«

»Wenn eine zweite Luftblase in der Nähe derjenigen Luftblase ist, um welche sich die beiden Flüssigkeitsströme bewegt haben, wie in Fig. 116, so zieht die zweite Luftblase die Ströme an sich, welche die erstere verlassen. Unter diesen Umständen entsteht ein Strom, dessen

Richtung durch die Lage der Luftblasen bestimmt wird. Eine solche Bewegung kann bisweilen mehrere Stunden fortdauern, wenn die Glasplatten groß sind und viel Spiritus und unaufgelöste Farbe zwischen ihnen befindlich ist.

»An sehr großen Luftblasen können bisweilen gleichzeitig mehr als zwei Cirkulationen vorhanden sein. Eben solche Cirkulationen beobachtet man an der Grenze des zwischen den beiden Glasplatten befindlichen Tropfens und der Luft, die am Rande der Deckplatte die Stelle der verdunsteten Flüssigkeit eingenommen hat. . . . Die Flüssigkeit wird ziemlich schnell von der Luft angezogen, verlässt dagegen die Luftgrenze nur langsam. . . . . Es können viele solcher Cirkulationen neben einander stattfinden und sehr lange Zeit fortdauern. Indess kommen auch Fälle vor, wo nicht zwei Ströme vorhanden sind, welche von entgegengesetzten Seiten herkommen, sondern wo nur ein einziger Strom nach der Grenze der Luft sich hinbewegt und daselbst einen einzigen Wirbel bildet.« *)



Fig. 116.

Dass es sich hierbei nicht, wie sich Weber ausdrückt, um eine »Anziehung der Flüssigkeit durch die Luft« handelt, bedarf wohl keiner weiteren Begründung. Es ist auch hier die Ursache die capillare Ausbreitung des Alkohols oder genauer der alkoholreicheren Flüssigkeit auf der wasserreicheren.

Auch ganz ohne Zusatz von Farbstoffkörperchen (Weber empfiehlt statt deren auch einen feinen Niederschlag von alkoholischer Colophoniumlösung mit Wasser) lässt sich die Erscheinung fast bei jeder flüchtigen Flüssigkeit (und auch bei einseitig erwärmten) lediglich an den auftretenden Schlieren wahrnehmen, und jeder, der sich einigermaßen eingehend mit mikroskopischen Untersuchungen beschäftigt hat, wird solche Bewegungen sehr häufig wahrgenommen haben. Auch im Folgenden, bei Besprechung der Krystallisationserscheinungen, werden wir noch mehrmals darauf zurückzukommen haben.

Gerade die letzteren Erscheinungen veranlassten mich (1885) zu versuchen, ob nicht durch Anwendung zäher schleimiger Flüssigkeiten eine derartige Verzögerung der Bewegung möglich wäre, um dieselbe ganz genau und mit aller Ruhe in ihrem Verlaufe verfolgen zu können und ich hatte damit auch einigen Erfolg. Als besonders günstig erwies

*) Die letzten Sätze sind, weil die Figur hier fehlt, etwas abgeändert, also nicht ganz wörtlich wiedergegeben.

sich eine ziemlich zähe Lösung von Kautschuk in Benzol, welche mit stark wasserhaltigem Alkohol in Berührung gebracht wurde, und zwar unter Anwendung eines flach uhrglasförmigen Deckglases, welches sich weit besser eignete als ein ebenes. Es bildete sich im Kautschuk ein feinkörniger Niederschlag, der die zu beobachtenden sehr langsamen Strömungen aufs bequemste zu beobachten gestattete. Auch nach dem Aufhören der Strömung zeigten die durch das Zusammendrängen der Körnchen nach den Orten intensivster Strömung entstandenen Figuren die Richtung der Strömungslinien deutlich an. Selbst die Pulsationen, welche bei Harzniederschlägen beobachtet wurden, zeigten sich auch hier aufs Schönste. Isolirte Tropfen zeigten Strömungen, welche einem Wirbelringe oder einer cylindrischen Wirbelfläche entsprechen und sehr lebhaft an manche Protoplasmaströmungen erinnern. Ob thatsächlich zwischen diesen beiden Bewegungsarten eine Beziehung besteht, mag dahingestellt bleiben*). Jedenfalls scheint aber die Analogie insofern eine sehr hohe zu sein, als wir durch Contaktbewegung sofort aus chemischer Energie Bewegung erhalten, ganz ähnlich wie Organismen solche erzeugen, während unsere sämmtlichen als Motoren wirkenden Maschinen die Bewegung immer auf Umwegen aus chemischer Energie gewinnen. Die Dampfmaschine erzeugt Bewegung aus Wärme, die einem chemischen Process entstammt, ein gewöhnliches elektrisches Läutewerk erzeugt solche aus elektrischer Energie, die ihrerseits erzeugt wird durch die chemischen Vorgänge in der benutzten galvanischen Batterie.

Allerdings ist es nicht ganz correkt, wenn wir davon sprechen, Contaktbewegung verwandle chemische Energie in Bewegung. Es handelt sich dabei nicht um eine chemische Verbindung, sondern um eine rein physikalische; es fehlt indess ein entsprechendes Wort, um die fragliche potentielle Energie zu bezeichnen. Man nennt sie wohl »Oberflächenenergie«, da sich dabei die Oberfläche des Alkohols auf Kosten der Wasseroberfläche vergrößert, somit die Oberflächenspannung Arbeit leistet; hier kommt indessen hinzu, dass durch Diffusion der sich ausbreitende Alkohol fortwährend beseitigt und immerfort der frühere Zustand der Oberfläche wiederhergestellt wird. Es wird also auch durch Diffusion Arbeit geleistet (auf Kosten von Wärme), ähnlich wie bei Osmose, oder bei Absorption der Dämpfe von reinem Wasser durch Salzlösungen, oder bei elektrischen Strömen bei Contakt von Lösungen von gleicher Natur, aber verschiedener Concentration, oder im einfachsten Falle bei der Diffusion von Gasen durch poröse Scheidewände. Ein etwa gleichzeitig stattfindender chemischer Process kann nur insofern zur Erscheinung beitragen, als er den sich ausbreitenden Stoff fortdauernd von Neuem erzeugt oder

*) Joly (1883) hält eine solche Annahme für unzulässig.

ihn, nachdem die Ausbreitung stattgefunden, wieder zerstört, so dass die Strömung kontinuirlich wird. (O. L. 1885.)

Wirbelartige Strömungen in Tropfen, wie sie eben bei Kautschuklösungen erwähnt wurden, hat auch schon E. H. Weber bei seinen Harzniederschlägen beobachtet. Er schreibt darüber: »Es gelingt nun bisweilen, wenn man die obere Glasplatte von der unteren abhebt und schnell wieder darauf deckt, eine andere Vertheilung der zwischen den Glasplatten befindlichen tropfbaren Flüssigkeit und der Luft hervorzubringen, so dass sehr kleine Tröpfchen, welche aus einem Gemenge von spirituöser und wässriger Flüssigkeit bestehen, welches sich noch nicht ins Gleichgewicht gesetzt hat, von Luft rings umgeben werden. Dann entstehen zwei Cirkulationen in dem Tröpfchen, durch die Berührung, in welche die tropfbare Flüssigkeit mit der concaven kreisförmigen Grenze der Luft kommt, während sie bei den vorher beschriebenen Versuchen mit der convexen Grenze der Luft in Berührung kam. Fig. 117 stellt die dann entstehenden Cirkulationen dar. Zwei Ströme gehen nebeneinander dicht neben dem Durchmesser des Tropfens gegen den Punkt und werden auf diesem Wege durch eine helle Linie geschieden, die dadurch entsteht, dass dahin keine unaufgelösten Partikeln gelangen. Bei a gelangen sie an die Grenze der den Tropfen begrenzenden Luft. Daselbst beugt sich der Strom, der uns zur Rechten ist, rechts, der Strom, der uns zur Linken ist, links herum, und beide gehen in steter Berührung mit der concaven Grenze der Luft nach dem Punkte b. Daselbst nähern sich beide Ströme wieder einander und kommen fast in Berührung, vermischen sich aber nicht, sondern sind durch die oben erwähnte durchsichtige, weiß erscheinende Linie geschieden, indem sie von Neuem zu beiden Seiten dieser Linie den vorigen Weg wiederholen. Der von der Luft begrenzte Flüssigkeitstropfen hat also gleichsam zwei Pole, einen Pol a, wo die Ströme sich der Luft nähern und dann auseinanderweichen, und den Pol b, wo die Ströme sich einander nähern und sich dann von der Luft entfernen. Der erstere Pol, wo sich die Ströme der Luft nähern und dann auseinanderweichen, bleibt unverändert, dagegen kommen die beiden Ströme nur Anfangs bis zu dem zweiten Pole und je öfter sie ihren Weg wiederholen, desto früher kehren sie um, so dass sich am gegenüberliegenden Pole diejenige Flüssigkeit anhäuft, in welcher sich die spirituöse und wässrige Flüssigkeit inniger gemengt und dadurch in ein Gleichgewicht gesetzt haben, so dass daselbst die beschriebenen Bewegungen aufhören. Endlich werden



Fig. 117.

die beiden Cirkulationen nur noch auf die nächste Umgegend des Pols *a* beschränkt, wo sie dann ganz aufhören.«

Weber untersuchte schließlich noch den Fall, dass ein Tropfen nicht wie bei den bisherigen Experimenten nur längs seines Randes, sondern längs seiner ganzen oberen Fläche sich mit Luft in Berührung befindet. Er empfiehlt, diese Versuche bei einer Temperatur von 1° bis 7° R. auszuführen. Bei höheren Temperaturen wollen sie deshalb nicht wohl gelingen, weil der auf den Objektträger gebrachte Spiritustropfen sich ausbreitet und nicht mehr die Form einer planconvexen Linse annimmt. Er bringt zunächst einen Tropfen reinen Spiritus auf, taucht dann eine feine Nähnadel mit ihrem Oehr in eine Gummiguttemulsion und berührt mit dieser den Spiritustropfen.

»Nachdem die Flüssigkeit ziemlich durchsichtig und ruhig geworden ist, fängt ungefähr 5 Minuten oder 6 Minuten, nachdem der Spiritustropfen und das Gummi Guttae auf die Glasplatte gebracht worden, das im Weingeiste aufgelöste gelbe Harz an sich niederzuschlagen, weil soviel von dem Spiritus verdunstet ist, dass nicht mehr alles Harz aufgelöst bleiben kann, und hiermit beginnt eine gewaltige Bewegung. Vom Rande des Tropfens, wo der Niederschlag zu entstehen beginnt, stürzen Ströme von sich niederschlagenden Partikeln rings herum in den Tropfen und kehren theils in einiger Entfernung vom Rande um und bewegen sich zum Rande zurück, theils verbreiten sie sich durch den Tropfen nach der Mitte desselben zu und machen die Flüssigkeit überall undurchsichtig.

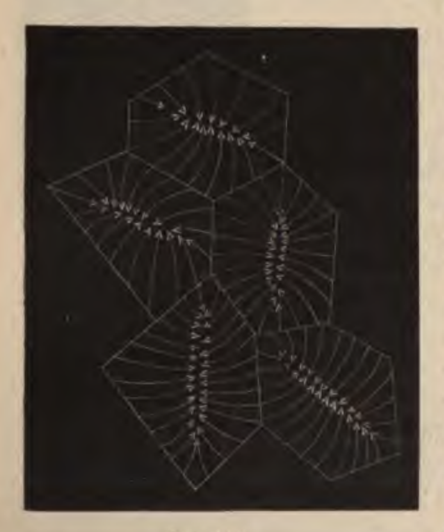


Fig. 118.

»Der Tropfen wird durch die heftige Bewegung und durch die diese Bewegung unstreitig begleitende schnellere Verdunstung, sowie auch durch das sich niederschlagende Harz dickflüssiger und die Oberfläche hört auf, gleichmäßig convex zu sein. Bei sehr kleinen Tropfen, die man mit der Lupe beobachtete, sah man, dass sie sich durch eine linienförmige Vertiefung in zwei Abtheilungen oder durch drei in der Mitte des Tropfens zusammenstoßende Linien in drei Abtheilungen oder durch zwei sich kreuzende lineare Vertiefungen in vier oder durch einen Stern von Linien in mehrere Abtheilungen theilten (Fig. 118). Nach der Mitte zu, in den seichteren und deswegen durchsichtigeren Gegenden des

Tropfens zeigt sich nun unter dem Mikroskope bei 90- bis 150 maliger Vergrößerung ein wundervolles Schauspiel.

»Die trübe Flüssigkeit wird daselbst durch ein Netz heller, gerader Linien in kleine fünfeckige, zum Theil viereckige oder sechseckige Abtheilungen eingetheilt. Man glaubt zu sehen, dass die Oberfläche der Flüssigkeit uneben sei, dass die Abtheilungen eine der krystallinischen ähnliche Form hätten und dicht neben einander liegenden polyedrischen Krystallen glichen. Eine Seite eines solchen Fünfecks ist, wenn das Fünfeck ziemlich gleich lange Seiten hat, ungefähr $\frac{1}{20}$ Linie lang. Es kommen bisweilen sehr lange Abtheilungen vor, die, wie eine Leiter durch Sprossen, so durch quere helle Linien in eine Reihe von viereckigen Abtheilungen getheilt sind. Wie mannichfaltig aber auch ihre Gestalt und Größe ist, so passen doch immer die benachbarten polyedrischen Abtheilungen genau aneinander. Die die fünfeckigen Abtheilungen der Flüssigkeit begrenzenden hellen Linien scheinen erhabene Kanten zu sein. Sie können aber vielleicht in der Wirklichkeit vertieft sein. In der Mitte jedes Fünfecks, Vierecks oder Sechsecks befindet sich ein vertiefter Punkt oder eine vertiefte Linie. Zu diesem vertieften Punkte oder zu dieser vertieften Linie hin bewegen sich die sichtbaren Harztheilchen, die aus den hellen erhabenen, die Polyeder ringsum begrenzenden Kanten hervorquellen und in die Mitte der fünfeckigen, viereckigen oder sechseckigen Trichter hinabzustürzen scheinen und daselbst dem Auge verschwinden. Die Flüssigkeitstheilchen der Abtheilungen befinden sich in einer rotirenden Bewegung um eine horizontale Axe, die bei jeder Abtheilung eine in sich selbst zurücklaufende Linie ist. Stets bewegen sich die Theilchen auf der oberen Oberfläche von der Peripherie der Abtheilungen nach der Mitte derselben zu. Außer den rotirenden feineren Farbetheilchen giebt es noch gröbere Farbetheilchen, welche auf der Oberfläche der polyedrischen Abtheilungen bleiben und daselbst hin und her geworfen werden.

»Außer dieser Bewegung der einzelnen Flüssigkeitstheilchen nimmt man eine langsame Bewegung der polyedrischen Abtheilungen wahr, wobei sie sich aber immer gemeinschaftlich bewegen und dabei in stetem Zusammenhange bleiben. Nur selten stehen die polyedrischen Abtheilungen, die man durch das Mikroskop übersieht, eine Zeit lang still. Bald bewegen sie sich mit gleicher Geschwindigkeit und in stetem Zusammenhange von der Mitte des Tropfens nach dem Rande zu, bald nehmen dieselben Abtheilungen eine entgegengesetzte Bewegung an und kommen vom Rande her wieder zurück oder bewegen sich in einer Richtung, welche auf der vorigen ziemlich quer ist. Dabei erleiden dieselben manche Veränderungen in der Form, indem sich eine große Abtheilung in mehrere kleine theilt oder indem mehrere kleine zu einer größeren

verschmelzen, oder indem die Gestalt der sie einschließenden Linien abgeändert wird, wenn z. B. lange Abtheilungen kürzer oder kurze Abtheilungen länger werden. . . «

Eine Veränderung, welche die fünfeckigen und sechseckigen Abtheilungen der Flüssigkeit gegen das Ende der Erscheinung immer erleiden, besteht darin, dass die begrenzenden hellen Linien derselben, welche Anfangs sehr schmal sind, allmählich breiter und glänzender werden und am allerbreitesten an den Kreuzungspunkten der Linien gefunden werden. Zugleich erscheint die von ihnen eingeschlossene Flüssigkeit dunkler. Die Abtheilungen bilden dann in sich selbst zurücklaufende Wälle. Zuletzt werden die eckigen Abtheilungen der rotirenden Flüssigkeit rund (Fig. 119) und durch große, durchsichtiger oder heller erscheinende Zwischenräume von einander getrennt. Alle Farbetheilchen jeder Abtheilung bewegen sich ringsum von der Peripherie nach der Mitte derselben und so endigt sich in jeder Abtheilung die rotirende Bewegung plötzlich, indem die letzten Theile in den Mittelpunkt derselben hineinschießen. Es befindet sich dann die ganze Flüssigkeit plötzlich wie durch einen Zauber in Ruhe versetzt und der Farbstoff, der, ehe er aufgelöst wurde, aus sehr ungleich großen Partikeln bestand und sehr ungleich vertheilt war, besteht nun, nachdem er sich niedergeschlagen hat, aus sehr kleinen, aber ziemlich gleich großen runden Partikeln und liegt überall gleichmäßig dicht. Bei sehr starker Vergrößerung sieht man an ihm nur noch die sog. Brown'sche Molekularbewegung, die in einem wechselsweisen Annähern und Entfernen benachbarter Partikeln besteht.



Fig. 119.

»Die Zeit, welche von der Bildung des Tropfens an und vom Zusatze der Farbe zu demselben bis zur Entstehung der polyedrischen Abtheilungen und wieder von da bis zur plötzlichen Herstellung vollkommener Ruhe vergeht, beträgt bei einem großen Tropfen ungefähr 7 bis 8 Minuten, bei einem kleinen Tropfen $4\frac{1}{2}$ Minuten, bei einem ganz kleinen Tröpfchen $3\frac{1}{2}$ Minuten. Die Zeit, welche dieser Process erfordert, wird abgekürzt, wenn der Farbstoff in etwas reichlicherer Menge zugesetzt wird, oder wenn die Temperatur der Luft eine höhere ist. Das Phänomen, wo die rotirende Flüssigkeit polyedrische Abtheilungen bildete,

dauerte bei einem großen Tropfen 67 Sekunden, so dass also ungefähr $6^1/_2$ Minuten vergingen, ehe die polyedrischen Abtheilungen sich bildeten. Bei einem etwas kleineren Tropfen dauerte es $5^1/_2$ Minuten, ehe sich derselbe in polyedrische Abtheilungen theilte und 39 Sekunden, ehe diese verschwanden und Ruhe im Tropfen eintrat.«

Was nun die Ursache der Strömungen anlangt, so erklären sie sich ähnlich wie die früheren. An den der Verdunstung ausgesetzten Theilen der Oberfläche kühlt sich die Flüssigkeit durch Verdunstung ab und sinkt zu Boden, wärmere Theile steigen von unten auf, breiten sich auf der kälteren Oberfläche aus*), um bald mit ihr gleichartig zu werden, neue Mengen drängen nach, um denselben Verlauf zu vollenden, und so zerfällt die ganze Flüssigkeit in eine Menge auf- und absteigender Partien, erstere immer inmitten der letzteren, so dass sich dieselbe von oben betrachtet anscheinend in eine Menge polygonaler Felder theilt, innerhalb deren eine continuirliche Strömung von der Mitte gegen den Umfang stattfindet. An den Begrenzungen der Flüssigkeit findet sich stets absteigende Strömung. Bringt man z. B. einen Tropfen Schwefelkohlenstoff mit feinen suspendirten Körnchen auf Wasser, so sieht man letztere in der Mitte auf-, am Rande absteigen (Fig. 120 *a*). Lässt man einen beliebigen Körper auf dem Tropfen schwimmen, so zeigt sich auch an dessen Rand die absteigende Bewegung (Fig. 120 *b*), und dasselbe tritt natürlich an allen größeren oder kleineren auf einer flüchtigen Flüssigkeit schwimmenden Körperchen, z. B. Staubtheilchen ein, ja es ist sogar nicht einmal nothwendig, dass sie gerade schwimmen, es genügt, wenn sie in der Flüssigkeit liegen, aber bis nahe an die Oberfläche heranreichen. Wäre also die Flüssigkeit erfüllt von kleinen adhäsiven Partikelchen, so würden dieselben durch die beschriebene Bewegung einem nahe an die Oberfläche heranreichenden Körper, etwa einem Krystall oben zugetrieben und daran hängen bleiben, unten dagegen, in dem Gebiete stärkster Strömung d. h. in nächster Nähe des Krystalls, fortgeschafft. Es würde sich also unten ein freier Hof bilden, oben dagegen würden die Partikelchen auf den Krystall zuwandern. Dieser Fall findet in der That sehr häufig statt, und es hat dann das Ansehen, als würden die Partikelchen der nächsten Umgebung durch den Krystall angezogen.



Fig. 120.

Verwandt mit den eben besprochenen Erscheinungen sind die vielfach untersuchten Kampherbewegungen, wie wir sie kurz nennen wollen,

---

*) Nach Lüdtge breiten sich Tropfen wärmerer Flüssigkeiten auf kälteren von derselben Natur aus. Poggendorff's Annalen 1869, **137**, 362.

d. h. die Bewegungen kleiner Stückchen Kampher, Bernsteinsäure, Citronensäure, Menthol und dergleichen auf Wasser- oder Oelflächen, welche bedingt sind durch die Contaktbewegung in Folge der Aufnahme dieser festen Substanzen durch die Flüssigkeiten. Es haben sich damit beschäftigt: de Heyde, Romieu, van Bergen, Lichtenberg, Volta, Benedict, Prévost, Biot, Draparnaud, Sérullas, Lehot, Matteucci, Joly und Boisgiraud, Brugnatelli, Venturi, Dutrochet, Carradori, Schefczick, Tomlinson und ganz besonders van der Mensbrugghe (1869). Auch in neuester Zeit hat man sich zum Theil ohne Kenntnis der früheren Arbeiten wieder damit befasst und darin eine neue Naturerscheinung entdeckt zu haben geglaubt. So hält Cassamajor (1877) dieselbe für eine elektrische Erscheinung, macht sich aber später (1885) selbst den Einwurf, dass die von ihm beobachtete Einwirkung eines elektrischen Stabes nur sekundär sei, insofern dadurch die Wasseroberfläche von Staubtheilchen gereinigt werde. Door (1885) und Joly (1883) zeigen den Einfluss der Verdampfung und Letzterer versucht die Bewegungen künstlich nachzuahmen, indem er mit Baumwolle umwickelte und mit Alkohol oder Aether befeuchtete Korkkugeln auf Wasser wirft.

R. Weber (1884), der die Erscheinung bei zahlreichen krystallisirten, amorphen und inhomogenen Körpern untersuchte, indem er eine flache Schale im Horizontalprojektionsapparate mit 40facher Vergrößerung auf einen Schirm projicirte, findet, dass länger dauerndes Rotiren nur bei einfachen Krystallen eintritt.

Kart (1885) zeigt, dass die Bewegung um so lebhafter wird, je größer die Oberfläche der Kampherstücke im Verhältnis zum Volum und je höher die Temperatur ist. Tomlinson (1885) weist darauf hin, dass dies alles längst bekannt sei.

Eine weitere muthmaßlich hierher gehörige Erscheinung wurde von Liebreich (1886) bei Fällung von Chloroform aus einer verdünnten Chlorallösung mit Sodalösung beobachtet. Nach dem Zusammengießen der beiden Lösungen scheidet sich das Chloroform in Form äußerst feiner Tröpfchen, eine milchige Trübung erzeugend aus, aber nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Saugt man nun, bevor die Ausscheidung eintritt, eine kleine Säule der gemischten Flüssigkeiten in ein etwa 1 mm weites Capillarrohr und legt dieses horizontal auf eine geeignete Unterlage, so dass man von der Seite her quer durchsehen kann, so sieht man den Chloroformniederschlag allenthalben gleichmäßig auftreten, mit Ausnahme in der Nähe der beiden freien Oberflächen der Flüssigkeitssäulen, wo er gänzlich ausbleibt. Vermuthlich tritt hier Contaktbewegung au[…] nach und nach alle Flüssigkeit in der Nähe der Enden in [...]

mit der Luft bringt und dadurch bedingt, dass das darin enthaltene Chloroform verdunstet.

e) Wirbelformen.

Lässt man Flüssigkeiten in Form von Strahlen aus Oeffnungen austreten, so combinirt sich mit den treibenden Kräften auch die Oberflächenspannung, wie insbesondere van der Mensbrugghe (1879) und Lord Rayleigh (1879) näher ausgeführt haben (vergl. auch die älteren Arbeiten von Magnus 1850, 1855 und 1859, Buff 1857, Savart 1858 und 1859). Gleiches gilt von den Wirbeln, die an der Oberfläche einer Flüssigkeit entstehen, wenn Tropfen oder feste Körper hineinfallen.

Bereits Tomlinson (1864) beobachtete das Entstehen von Wirbelringen beim Eintropfen einer Flüssigkeit in eine andere. Fig. 121 (S. 281) zeigt verschiedene von ihm beschriebene Beispiele, nämlich: I *a—e* Tropfen von Sesamöl in Kokosnussöl einsinkend, II *a—c* Zimmtöl in Olivenöl, III *a—d* Crotonöl in Olivenöl, IV *a—d* Ricinusöl in geschmolzenen Talg, V *a—c* Benzol in Aether, VI *a—c* Crotonöl in Paraffin, VII *a—d* Lavendelöl in Spiritus, VIII Fuselöl in Paraffin.

Die letzteren complicirten Figuren entstehen dadurch, dass der fallende Tropfen sich in einen Wirbelring auflöst, dessen einzelne Theile, wie Fig. VII*b* zeigt, mit verschiedener Geschwindigkeit voranschreiten. Die Ecken, welche sich in Folge dessen bilden (Fig. VII*c*), bilden sich zu Tropfen aus, in welchen alsbald eine sekundäre Wirbelbewegung wie bei Fig. II*a* eintritt, worauf schließlich Auflösung dieser Tröpfchen in Wirbelringe erfolgt, die sich selbst nun wieder in ähnlicher Weise umbilden, wie der ursprüngliche Wirbelring.

Eine ausgedehnte Untersuchung gerade über diese Veränderung von Wirbelringen beim Einfallen von Tropfen in Flüssigkeiten haben in neuester Zeit J. J. Thomson und H. F. Newall (1885) ausgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Tropfen kugelige Gestalten annehmen, wenn eine erhebliche Oberflächenspannung vorhanden ist, dagegen sich in Wirbelringe auflösen, wenn eine solche fehlt. Je nach dem Grade der Oberflächenspannung kann man Uebergangsformen zwischen diesen Extremen erhalten. Durch momentane Beleuchtung mit elektrischem Lichte wurden die verschiedenen Phasen der Bewegung deutlich zur Anschauung gebracht.

Lässt man nach Trowbridge (1877) Wassertropfen auf eine mit einem feinen Pulver bedeckte Wasserfläche fallen, so kann man die entstehenden Ringe verfolgen. Lässt man Tropfen einer passenden Flüssigkeit durch eine Oelschicht fallen, die auf einem Gemisch von Wasser

und Glycerin schwimmt, so bilden sich Ringe beim Bersten der den Tropfen einhüllenden Oelschicht, wenn derselbe auf die Wasserschicht trifft. Die einfachsten Wirbelringe entstehen, wenn man einen Tropfen einer gefärbten Flüssigkeit aus geringer Höhe auf die Oberfläche einer völlig indifferenten leichteren, in die er nicht zu schnell diffundirt, fallen lässt. Die reinsten Wirkungen würden erhalten, wenn der Tropfen und die Flüssigkeit, auf die er fällt, identisch wären.

Guébhardt (1881) liess Tropfen von Anilinfarben, Tinte u. dergl. in Wasser fallen, wobei er durch Zusatz von Alkohol resp. Zucker zu dem Wasser die Dichte so regulirte, dass sie der des Tropfens möglichst gleich wurde.

Worthington (1877 und später) untersuchte die Erscheinungen kurz nach dem Auftreffen der Tropfen auf die Flüssigkeitsoberfläche. Als Flüssigkeit diente ihrer Opalescenz wegen verdünnte Milch. Es zeigte sich, dass ein Tropfen, welcher auf eine Glasplatte fällt, sich zunächst ausbreitet und dann sich wieder zusammenzieht. Die Wellenköpfe rücken näher aneinander, die Zahl derselben nimmt ab, im Mittelpunkte bildet sich eine starke Erhebung mit nahe cylinderförmiger oder kegelförmiger Spitze und schließlich rundet sich letztere ab und bedingt so die Bildung aufwärtsspritzender Tropfen. In manchen Fällen nimmt der Tropfen die Gestalt eines mehr oder minder regelmäßigen Sternes an, dessen Arme zuweilen selbst wieder in einzelne Tropfen zerfallen.

In den Figuren 122 I—VIII (S. 284) sind einzelne Formen dargestellt, wie sie erhalten wurden beim Einfallen von Milchtropfen in Wasser oder Oel und von festen Kugeln in Wasser. Sie sind in der Reihe, wie sie zeitlich aufeinander folgen, numerirt. Fig. I zeigt Milchtropfen von 0,496 cm Durchmesser aus 8 cm Höhe in Wasser fallend, Fig. II desgleichen von 0,625 cm Durchmesser aus 133 cm Höhe, Fig. III dasselbe, aber mit Bildung einer glockenförmigen Luftblase endigend, Fig. IV einen Milchtropfen von 0,496 cm Durchmesser aus 60 cm Höhe in Olivenöl fallend, Fig. V eine polirte Marmorkugel von 1,28 cm Durchmesser aus 62 cm Höhe in Wasser fallend, Fig. VI dieselbe Kugel weniger vollkommen polirt, Fig. VII dieselbe mit Sandpapier rauh gemacht, Fig. VIII dieselbe, aber die Fallhöhe auf 151 cm vergrößert.

Sehr complicirte Formen, welche gleichfalls auf einfache hydrodynamische Wirkungen und Wirkung der Oberflächenspannungen zurückzuführen sind, entstehen, wenn zwei Platten, zwischen welchen ein oder mehrere zähe Farbstoffe sich befinden, von einander abgerissen werden. Die Farbe sucht sich zusammenzuziehen, die Oberfläche kann aber nicht hinreichend rasch folgen und wird deshalb vielfach gefältelt. In der Technik wird bekanntlich von ähnlichen Vorgängen Anwendung gemacht bei Herstellung der bunten Papiere, wie sie zu Büchereinbänden benutzt


I,a
I,b
I,c
I,d
I,e
I,f
I,g
I,h
III,a
III,b
III,c
III,d
III,e
VII,a
VII,b
VII,c
VII,d
VII,e
II,a
II,b
II,c
II,d
II,e
II,f
IV,a
IV,b
IV,c
IV,d
IV,e
IV,f
IV,g
IV,h
IV,i
IV,k
V,a
V,b
V,c
V,d
VI,a
VI,b
VI,c
VI,d
VI,e
VII,f
VIII,a
VIII,b

Fig. 122.

werden und auch zur Colorirung des Schnitts der Bücher. Die Farbe wird mit Ochsengalle gemengt auf Traganthschleim aufgespritzt und durch Auflegen des Papiers auf letzteren ein Abdruck hervorgerufen.

3. Capillarität.

Bei Berührung einer Flüssigkeit mit einem festen Körper kommt in erster Linie der Fall in Betracht, dass der feste Körper die Form einer sehr engen Röhre, sogenannten Capillar- oder Haarröhre besitzt. Die ersten Beobachtungen hierüber machte bereits Leonardo da Vinci (gest. 1519), ihm folgten dann Nicola Aggiunti (gest. 1635), Borelli (1655), Hawksbee (1709), Muschenbroek (gest. 1761), (Fabri, Abat, Taylor, Weitbrecht und Jurin), Young (1805), Gay-Lussac (1808), Frankenheim (1835), Hagen (1846), Brunner (1847), Simon (1851), Desains (1857), C. Wolf (1857), Quincke (1858 u. folg. Jahre), Wertheim (1861), Wilhelmy (1863). Die eingehendsten und präcisesten Arbeiten sind diejenigen von Quincke, welche demgemäß auch den meisten Darstellungen der Erscheinungen in Lehrbüchern zu Grunde liegen.

Versuche die Beobachtungen durch eine Hypothese zu erklären, das Wesentliche derselben vollständig und auf die einfachste Weise zu beschreiben, wurden zuerst ausgeführt von Montanari (1667) und Clairault (1743), doch erst Young (1805) und Laplace (1805) gelang es, die Erscheinungen durch eine sich auf alle erstreckende Theorie zusammenzufassen.

Bereits bezüglich der letzteren äußert sich ein Berichterstatter (Biot, 1807): »Lorsqu'une série nombreuse des phénomènes se trouve ramenée à une même cause naturelle, dont l'existence est incontestable et qu'elle y est assujéttie jusque dans ses plus petits détails au moyen d'un calcul rigoureux, elle sort du domaine de la physique vulgaire et ne forme plus qu'un ensemble des vérités mathématiques; c'est ainsi que la théorie des phénomènes capillaires doit être considerée maintenant.«

In noch höherem Maße konnte man dies behaupten, als Gauss (1830) durch eine elegante Verwendung des Princips der virtuellen Bewegungen die Theorie auf eine so hohe Stufe strenger Durchbildung emporhob, wie dies nur bei wenigen andern Problemen der Fall war. Sowohl Laplace wie auch Gauss setzen nun bei ihrer Theorie voraus, dass die Dichte der Flüssigkeit durch ihre ganze Ausdehnung hin als constant betrachtet werden könne und dass die auftretenden Kräfte nur an der Berührungsfläche eine merkliche Größe besitzen, in allen merklichen Entfernungen aber verschwindend klein seien.

Gegen diese Annahmen wurde eine Reihe übrigens bald widerlegter

Einwände geltend gemacht, namentlich von Young, welcher insbesondere auch noch darauf hinwies, dass man es nicht allein mit anziehenden Kräften zu thun habe, sondern auch mit der abstoßenden Kraft der Wärme, d. h. wenn wir die neueren Vorstellungen der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde legen, dass es sich nicht um ein Gleichgewicht ruhender, sondern im Innern sehr lebhaft bewegter Stoffe handle, dass also die gemachten einfachen Voraussetzungen nicht zutreffend seien, wogegen andererseits bemerkt wurde, dass sich durch Berücksichtigung dieses Bewegungszustandes nur das Wirkungsgesetz der angenommenen Kräfte ändere, nicht aber das schließliche Resultat der Theorie.

Ganz besonders hohes Aufsehen erregte eine Arbeit von Poisson (1831), welcher aus drei Beobachtungen den strengen Beweis dafür ableiten zu können glaubte, dass die Dichte der Flüssigkeit nicht, wie angenommen, constant sei, sondern gegen den Umfang zu veränderlich, namentlich gegen eine freie Oberfläche hin als sehr rasch abnehmend, gegen die Wände des Gefäßes zu dagegen als wachsend. Es würde nun aber hieraus nach Poisson weiterhin folgen, dass die Laplace'sche Theorie überhaupt nicht im Stande sei, die Capillarerscheinungen zu erklären.

So schwere Einwürfe gegen eine bis dahin als mustergültig betrachtete Theorie, erhoben von Seiten eines der bedeutendsten Mathematiker, machte manche experimentirenden Physiker, so Parrot (1832 und 1833) und Mile (1838) sehr mißtrauisch hinsichtlich des Werthes der mathematischen Theorien; andere stimmten Poisson bei, so namentlich der russische Physiker Davidow (1856), welcher durch Vernachlässigung eines wichtigen Gliedes zu falschen, scheinbar mit Poisson übereinstimmenden Resultaten kam, ferner auch Beer (1855), welcher aber die Anwendbarkeit des Princips der virtuellen Bewegungen bezweifelt, falls, wie es die Molekulartheorie annimmt, die Materie nicht continuirlich ist; Bède (1861) greift die Resultate Poisson's bereits an und stellt sie als Folge einer Vernachlässigung von Gliedern in der Rechnung desselben dar. Minding bewies weiterhin die Unrichtigkeit zweier Einwürfe Poisson's, und Stahl (1870), dem ich bei dieser historischen Uebersicht im wesentlichen gefolgt bin, unternimmt die sämmtlichen Arbeiten zu prüfen und kann nicht umhin Minding beizustimmen und zu erklären, dass Poisson sich geirrt hat. Poisson hat aber nichts destoweniger, wie Stahl dabei hervorhebt, sich um die Theorie sehr viele Verdienste erworben, manche Theile derselben vervollkommnet und Irrthümer berichtigt*).

Stahl erwähnt noch nebenbei die Arbeiten Wertheim's (1861)

*) Vgl. auch Volkmann, Wied. Ann. 1882, **16**, 323 und Weinstein, ibid. 1885, **27**, 544.

und Holtzmann's (1861), deren der Theorie widersprechende Resultate zurückzuführen sind auf willkürliche und irrige Voraussetzungen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten, ebenso wie auch die Widersprüche, welche Gilbert (1857) zu finden glaubte, auf Irrungen zurückzuführen sind, insofern er ein richtiges Resultat der Rechnung unrichtig deutete. Auch Wilhelmy's (1863) scheinbar widersprechende Versuche, welche die Existenz einer an der Gefäßwand haftenden, mehr oder weniger verdichteten Flüssigkeitsschicht nachweisen sollten, wurden durch Röntgen (1878), Schleiermacher (1879) und Volkmann (1880) gründlich widerlegt.

Wir können also unbedenklich die auf pag. 253 erwähnte Formulirung der Hypothese über die Capillarkräfte und die sich daran anschließenden mathematischen Berechnungen, wie sie G. Kirchhoff nach dem Vorgange von Laplace und Gauss durchgeführt hat, auch hier als sichere Basis experimenteller Untersuchungen betrachten; wir können daraus beispielsweise die Steighöhe in einem gegebenen Capillarrohre berechnen und durch Vergleich mit wirklich beobachteten Steighöhen dadurch die nöthigen Constanten finden, um die Theorie weiterhin an andern Capillaren zu prüfen. Man könnte so insbesondere prüfen, ob sich dieselbe auch noch bei den engsten Capillaren bestätigt, die sich überhaupt noch herstellen lassen, was nicht der Fall sein wird, wenn die Flüssigkeit in merklichem Abstande von der Wand verdichtet ist, wie es Wilhelmy annahm.

Mit einiger Vorsicht lassen sich ungemein feine Capillaren herstellen, welche nur mikroskopisch bei etwa 300 facher Linearvergrößerung sichtbar sind, in denen sich aber eine Flüssigkeit noch ganz ebenso wie in weiteren erhebt und einen constanten Randwinkel bildet. Freilich sind die Steighöhen ganz enorm, wie es auch die Theorie erwarten läßt. Um dieselben zu messen, bediene ich mich des folgenden Apparates, welcher sich auf ein bereits von Simon (1841) aber in ungenauer Weise verwerthetes Princip gründet, nämlich die Zurückdrängung der Flüssigkeit in dem Capillarrohr durch eingepresste Luft und Messung des Druckes der letzteren, welcher der Steighöhe äquivalent sein muss. Zur Erzeugung der comprimirten Luft dient eine gewöhnliche Druckpumpe, welche die Luft zunächst in einen größeren Behälter einpumpt. Von hier gelangt die Luft durch a, c, e, o (Fig. 123) in die Capillare und zu dem Manometer. Die Anwendung zweier Abschließungshähne hat den Zweck, eine feinere Regulirung des Druckes zu ermöglichen. Oeffnet man den Hahn e,

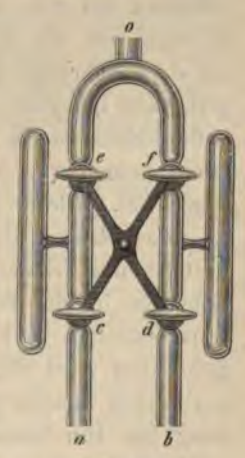


Fig. 123.

während c geschlossen bleibt, so gleicht sich der Druck in $e\,c$ mit dem in Capillare und Manometer aus, so dass also letzterer um etwas erhöht wird. Schließt man nun e, öffnet c, schließt c wieder und öffnet e, so wiederholt sich der Vorgang, der Druck steigt abermals um ein Geringes und so fährt man denn fort, bis die richtige Höhe erreicht wird, d. h. die Flüssigkeit in dem Capillarrohr bis zu einer markirten Stelle zurückgedrängt ist. Wurde der richtige Druck überschritten, so kann man in gleicher Weise mittelst der Hähne $d\,e\,f$ den Drucküberschuss wieder stufenweise vermindern. Das (recht lange) Capillarrohr ist auf einem Statifchen befestigt, welches solche Höhe hat, dass das Ende des Rohres schwach federnd auf den Objektträger des Mikroskops zu liegen kommt. Dieses Ende wird zu einem äußerst feinen Haar ausgezogen dadurch, dass man es in den heißen von einem kleinen Flämmchen aufsteigenden Luftstrom bringt, an eine Stelle wo es kaum eben erweicht und dann, während man es gleichzeitig aus diesem Luftstrom entfernt, rasch auszieht. Man bringt es nun sofort auf den Objektträger, giebt einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf und bedeckt ihn, entweder mit einem gewöhnlichen Deckglas oder besser mit einem flachen Uhrglas, die concave Seite nach oben. Das Röhrchen erfüllt sich natürlich rasch mit der Flüssigkeit, wenigstens bis zu einer Erweiterung, welche man zweckmäßig an einer Stelle der Capillaren zwischen Mikroskop und Statifchen anbringt, und um die beabsichtigte Messung auszuführen hat man nun nur in oben angegebener Weise den Luftdruck zu reguliren, bis die Flüssigkeit auf die angebrachte Marke einsteht. An dem Röhrchen selbst läßt sich eine Marke natürlich nicht anbringen, man befestigt also das Röhrchen an einer nicht in der Flüssigkeit befindlichen Stelle etwa mit Siegellack an den Objektträger, auf welchem man zuvor in der Mitte querüber einen feinen Diamantstrich gezogen hat. Dieser Strich dient dann als Marke.

Das Messen des Durchmessers eines sehr feinen Röhrchens kann mittelst des Okularmikrometers ausgeführt werden, nachdem man das Röhrchen in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten wie das Glas eingelegt und mit einem Deckglas bedeckt hat. Das Innere des Röhrchens wird dabei entweder mit Luft oder mit einer stark gefärbten, am besten nahezu gleich stark brechenden Flüssigkeit gefüllt. Die Messung des Durchmessers muss natürlich genau an der Stelle erfolgen, auf welche man bei Messung des Druckes die Kuppe der Flüssigkeit eingestellt hatte. Dickere Capillaren versieht man zuvor selbst mit einem Diamantritz und bricht sie dann zur Bestimmung des Durchmessers an dieser Stelle durch, schneidet ein kleines Stückchen vom Ende ab, stellt es vertikal und beobachtet direkt den Querschnitt mittelst des Mikroskops.

Es fehlte mir bis jetzt an Zeit, eine größere Messungsreihe dieser

Art durchzuführen und ich bemerke deshalb nur, dass die größten Steighöhen, die ich vorläufig beobachtete, etwa 100 Fuß betrugen; eine immerhin recht beträchtliche Zahl, welche die makroskopisch beobachteten erheblich übertrifft.

Ebenso wie Steighöhen können natürlich auch Capillardepressionen beobachtet werden, wenn man die Druckpumpe durch eine Luftpumpe ersetzt, wenigstens soweit der Druck einer Atmosphäre ausreicht, die Capillarkräfte zu kompensiren. Ist die Flüssigkeit undurchsichtig, so wird es sich empfehlen, die zu beobachtende Stelle des Röhrchens in ein Tröpfchen durchsichtigen Kitt einzubetten, auf welchen, so lange er noch weich ist, auch das Deckglas aufgedrückt wird, so dass also nur das äußerste Ende des Röhrchens frei in die Flüssigkeit eintaucht.

Der Randwinkel, unter welchem die Flüssigkeitsoberfläche die Wandung des Röhrchens trifft, ist, wie die Theorie der Capillarität fordert, eine constante Größe. Auch dieser lässt sich mikroskopisch sehr leicht bestimmen, entweder indirekt, indem man ein photographisches Bild aufnimmt und dieses vergrößert, oder indem man mittelst des Projektionsmikroskops direkt ein vergrößertes Bild herstellt.

Bei makroskopischen Capillarröhren zeigen sich in Folge von Verunreinigungen sehr häufig große Unregelmäßigkeiten; bei den mikroskopisch kleinen Röhrchen, welche eben ausgezogen und kaum erkaltet sofort in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht werden, müssen solche Verunreinigungen in denkbar bester Weise vermieden werden können. Zu berücksichtigen ist freilich, dass bei sehr hohen Drucken die Flüssigkeit durch absorbirte Luft verunreinigt wird und es müsste durch Controlversuche mit weiteren Röhrchen und durch Anwendung verschiedener Gase untersucht werden, in wie weit diese Aenderung der Flüssigkeit auf die Capillarconstante von Einfluss ist.

Beim Eindringen von Flüssigkeiten in sehr enge Capillaren, d. h. beim Benetzen pulverförmiger Körper, zeigt sich eine nicht unerhebliche Temperaturerhöhung. Pouillet hat zuerst (1822) eine solche beobachtet. Bei anorganischen Pulvern betrug dieselbe etwa $^1/_4{}^\circ$ bis $^1/_2{}^\circ$, bei organischen gleichzeitig mehr oder minder quellbaren Fasern, Spähnen und dergl. 2° bis 10°. Eine weitere Reihe von Beobachtungen (die indess zum Theil unrichtig sind) hat C. G. Jungk (1865) an Flusssand ausgeführt, ferner T. Tate (1860) an ungeleimtem Papier, O. Maschke (1872) an amorpher Kieselsäure.

F. Meißner hat auf Veranlassung von Kundt (1886) neuerdings einige genauere Bestimmungen ausgeführt und gleichzeitig die entwickelten Wärmemengen gemessen. Es fand sich beispielsweise beim Mischen von 5 g amorpher Kieselsäure mit 5 g Wasser eine Wärmeentwicklung von 19,1 Grammcalorien; bei 3,6 g Glaspulver mit 2 g Wasser 1,7 Gramm-

calorien; bei 2 g Thierkohle mit 3,57 g Wasser 4,7 Grammcalorien. Diese Wärmeentwicklung lässt sich wohl zum Theil erklären durch die beim Einsaugen der Flüssigkeit in die poröse Masse geleistete Reibungsarbeit, welche gemessen wird durch das Produkt der Capillarkraft mit dem Volumen der eingedrungenen Flüssigkeit. Wie beträchtlich diese Kraft ist, haben Versuche von Jamin (1860) gezeigt. Derselbe kittete eine am oberen Ende zugeschmolzene Glasröhre mit ihrem unteren Ende in ein zu dem Zwecke eingebohrtes Loch in ein Stück Kreide, Thon, lithographischen Stein, Holz u. dergl. ein. Durch eine Quecksilbersäule im unteren Theil wurde das im oberen Theil enthaltene Luftquantum abgegrenzt, so dass man aus den Aenderungen des Volumens des letzteren auf den im Innern herrschenden Druck schließen konnte. Wurde nun das Ganze in ein Gefäß mit Wasser gestellt, so drang dasselbe mit Kraft in die Poren des Körpers ein und schob die Luft vor sich her, so dass der Druck im Innern der Glasröhre steigen musste. Es fanden sich so Druckerhöhungen um 3 oder 4 Atmosphären. Wurde statt eines festen porösen Körpers eine mit Zinkoxyd oder Stärke gefüllte poröse Thonzelle gewählt, so stieg der Druck selbst auf 6 und mehr Atmosphären.

Wurde umgekehrt das Wasser in das Innere der Glasröhre eingebracht, so dass sich dasselbe von Innen nach Außen in dem Körper verbreitete, so entstand in der Glasröhre ein Vacuum.

Eine höchst merkwürdige Absorptionsfähigkeit für manche Flüssigkeiten besitzt den Beobachtungen Graham's zufolge das Palladium, dessen hohes Absorptionsvermögen für Wasserstoff weiter unten besprochen wird. Es absorbiren nämlich 1000 Theile Palladiumfolie im Laufe einer Stunde folgende Flüssigkeitsmengen: Wasser 1,18; Alkohol 5,5; Aether 1,7; Aceton 0,54; Glycerin 4,5; Benzol 3,5; Süßmandelöl 18,1; Castoröl 10,2.

Sind zwei Flüssigkeiten längs derselben Linie in Berührung mit einem festen Körper und auch unter sich, so ergiebt sich nach Quincke (1877) das Verhalten derselben in ähnlicher Weise, wie das dreier Flüssigkeiten, welche unter sich in Contakt stehen, denn man kann sich den festen Körper zuerst ebenfalls als Flüssigkeit denken und dann erst allmählich in den festen Zustand übergehen lassen, wodurch keine wesentliche Aenderung eintreten kann. Hiernach stellt sich an der Berührungsstelle ein constanter Randwinkel der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten gegen die Oberfläche des festen Körpers her, welcher nur abhängt von der Natur des festen Körpers und der Flüssigkeiten, nicht aber von deren geometrischer Gestalt.

Ein hierher gehöriger Fall wäre z. B. der, wenn ein Tropfen Chloroform (oder Schwefelkohlenstoff) auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Schale gebracht wird. Man kann hierbei nach Wilson die Veränderung

der Tropfenform durch Aenderung des Randwinkels leicht verfolgen, wenn man dem Wasser ein Alkali zusetzt. Der Randwinkel wird sofort spitz und der Tropfen breitet sich auf der Bodenfläche der Schale aus. Gießt man nun aber überschüssige Säure zu, so zieht sich der Tropfen alsbald zusammen und der Randwinkel wird stumpf. Um die Veränderungen des Tropfens gut verfolgen zu können, ist es zweckmäßig, denselben etwa durch Lakmus oder Jod zu färben.

Wird der Randwinkel = 0 oder unmöglich, so breitet sich die eine Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Körpers unter Verdrängung der andern aus und bildet schließlich einen dünnen Firniss auf dem festen Körper. Ganz ähnlich wie beim Ausbreiten eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche einer anderen Flüssigkeit findet die Ausbreitung dann statt, wenn die Oberflächenspannung des Tropfens an der Grenze gegen den festen Körper kleiner ist, als die der umgebenden Flüssigkeit (analog wie bei dem andern Falle Bedingung ist, dass die Oberflächenspannung an der Grenze gegen Luft kleiner sei, als die der anderen Flüssigkeit).

Nach den von Quincke erhaltenen Zahlen für die Oberflächenspannung müsste z. B. Wasser den Alkohol von einer Glasfläche vertreiben (vorausgesetzt, dass keine Luft zutreten kann) und in der That ergeben die von Quincke und Wagenmann (1860) ausgeführten Versuche, sowie ähnliche von W. Schmidt (1856) und Duclaux (1875), dass gebrannter Thon und Quarzsand, die sich ähnlich wie Glas verhalten, wässrigem Alkohol Wasser entziehen.

Ebenso müsste Terpentinöl das Olivenöl von Glas verdrängen und in der That fand Quincke (1870), dass in einer mit Olivenöl gefüllten und in Terpentinöl getauchten Capillarröhre das Terpentinöl das Olivenöl verdrängt und sich schließlich an der Oberfläche des Olivenöls ausbreitet.

Hierher gehören auch die Beobachtungen von Chevreul (1866), nach welchen bei Abschluss der Luft in porösem Thon Olivenöl durch Wasser, in porösem Bleiweiß Wasser durch Olivenöl verdrängt wird.

4. Krystallwachsthum.

a) Krystallformen.

Dass Krystalle wachsen können, zeigten schon die früher beschriebenen Umwandlungserscheinungen im festen Zustande (pag. 119—219). Weit häufiger hat man Gelegenheit, das Wachsen von Krystallen im Contakt mit Flüssigkeiten zu beobachten. Wie derartige Flüssigkeiten, in welchen Krystalle wachsen können, zu erhalten sind, möge vorläufig außer Be-

tracht bleiben. Es genüge das Faktum, dass solche existiren und wir betrachten nun zunächst den Vorgang der Stoffausscheidung und die Formen der dabei entstehenden Gebilde.

Dass ein kugelförmig zugeschliffener Krystall, in eine Lösung eingebracht, nicht an allen Stellen seiner Oberfläche gleichmäßig wachsen wird, lässt sich schon nach den früher besprochenen Verschiedenheiten der Eigenschaften in verschiedenen Richtungen, wie Elasticität, Plasticität und Spaltbarkeit schließen.

In der That sieht man die verschiedenen Stellen der Krystalloberfläche, wie später näher erörtert werden soll, mit ungleicher Geschwindigkeit wachsen, so dass schließlich eine regelmäßige, von ebenen Flächen begrenzte Form entsteht, welche dem sogenannten Gesetz der Rationalität der Indices genügt und denselben Grad von Symmetrie aufweist, der auch in den Elasticitätsverhältnissen, den optischen und anderen physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck kommt.

Durch die Symmetrie der inneren Struktur ist es bedingt, dass die bei ungestörtem Wachsthum auftretenden Flächen eben und nicht gewölbt werden, dass die Abschnitte, welche sie auf den Krystallaxen hervorrufen, stets einfache Multipla der Axenlängen einer Grundform sind, so dass, wenn diese einfachen Axenlängen gegeben sind, nach dem Gesetz der Rationalität der Indices leicht jede mögliche Krystallfläche construirt werden kann.

Bringen wir die Krystalle entsprechend der Symmetrie ihrer Wachsthumseigenthümlichkeiten in Systeme, so führt diese Klassifikation zu den gleichen Systemen, wie sie durch Klassifikation nach der Symmetrie der physikalischen Eigenschaften erhalten werden.

Es ist besonders das Verdienst von P. Groth, durch Wort und Schrift die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen äußerer Form und physikalischen Eigenschaften in weiteren Kreisen verbreitet zu haben und es sei deshalb bezüglich alles Näheren auf dessen vortreffliches Lehrbuch der physikalischen Krystallographie*) verwiesen. Früher hat man der äußeren Form allzugroße Bedeutung zugemessen, wodurch vielfach Irrungen und Unklarheiten veranlasst wurden. So findet sich z. B. in einem allbekannten Lehrbuch der Physik**) folgende Definition der Krystalle:

»Krystalle nennt man solche feste Körper, welche sich in regelmäßigen, durch ebene Flächen begrenzten Gestalten gebildet haben.«

Diese Anschauung über das Wesen der Krystalle, die sehr verbreitet

---

*) Leipzig, W. Engelmann, 2. Aufl., 1885.

**) Lehrb. d. Physik u. Meteorologie von J. Müller (bearbeitet von Pfaundler). 8. Aufl. pag. 94.

zu sein scheint, ist eine durchaus irrige. Bei allen früher beschriebenen Umwandlungserscheinungen im festen Zustande sind die neu auftretenden Krystalle keineswegs regelmäßig ausgebildet oder von ebenen Flächen begrenzt, ebensowenig gilt dies z. B. von den merkwürdigen Gebilden, welche wir im Winter an gefrorenen Fensterscheiben als »Eisblumen« entstehen sehen oder von den zierlichen tannenbaumförmigen Gebilden, in denen Salmiak auftritt, wenn er aus wässriger Lösung sich ausscheidet. Wohl aber könnte man zweifelhaft sein, ob nicht etwa der regelmäßige Bleikörper, der entsteht, wenn wir Blei in eine oktaedrische Gussform gießen, der obigen Definition entspräche und somit als Krystall zu bezeichnen sei. Der genannten Definition schließt sich der weitere Satz an:

»Wenn ein Körper aus dem flüssigen Zustande in den festen übergeht, so bilden sich fast immer Krystalle.«

Hiernach könnte die Ansicht berechtigt erscheinen, dass sich in gleicher Art, wie ein Krystall, auch noch etwas anderes, d. h. ein amorpher, glasartiger, fester Körper bilden könne. Auch dies ist ein Irrthum.

Wir werden uns vergebens bemühen, z. B. in einer Zuckerlösung, in der wir die schönsten Krystalle ziehen können, ein Stück amorphen Zuckers weiter wachsen zu lassen. Unter keinen Umständen wird sich aus einer Zuckerlösung amorpher Zucker in scharf von der Flüssigkeit getrennten Stücken, so wie Krystallzucker, ausscheiden, wir können amorphen Zucker nur in der Weise erhalten, dass die ganze Lösung stetig und gleichmäßig aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, d. h. das Wasser allmählich entzogen wird, und genau dasselbe gilt für alle anderen Fälle. Niemals hat man bis jetzt einen zusammenhängenden festen Körper in einer Flüssigkeit, von dieser scharf abgegrenzt, als amorphen Körper sich bilden sehen.

Gleiches gilt auch für die Bildung fester Körper aus anderen festen Körpern und gasförmigen, also ganz allgemein. Wir können dagegen sagen: Jeder homogene feste Körper, der bei seiner Entstehung *wächst*, ist ein anisotroper Körper, ein Krystall.

Durch die Annahme, dass das Wesentliche eines Krystalls dessen äußere Form sei, wurde man häufig dazu verleitet, Formen verschiedener Systeme, die einander ähnlich sehen, mit einander zu verwechseln. Ein tetragonales Prisma mit Basis erscheint gewöhnlich in der Richtung der Hauptaxe verlängert oder verkürzt, d. h. entweder als Langwürfel oder als quadratische Tafel. Sehr wohl könnte nun aber unter Umständen die Ausdehnung nach allen drei Dimensionen durchaus oder wenigstens nahezu die gleiche sein, so dass wir äußerlich zwischen einem regulären Würfel und dem tetragonalen Krystall nicht die mindeste Verschiedenheit sehen können. Klar und deutlich kommt aber die Verschiedenheit

zum Ausdruck in den optischen Eigenschaften, indem der reguläre Krystall sich völlig isotrop verhält, der tetragonale dagegen nur dann, wenn er auf der Basis liegend betrachtet wird, während er in allen anderen Lagen Doppelbrechung zeigt. Auch ein Rhomboeder könnte durchaus ähnlich wie ein Würfel aussehen, besitzt aber eine optische Axe längs einer Diagonale. Allerdings sind auch sogenannte »Grenzformen« denkbar, bei welchen die Wellenfläche des Lichtes nur unendlich wenig von einer Kugel verschieden ist, so dass die Möglichkeit, die Doppelbrechung zu erkennen, verschwindet, allein thatsächlich scheinen solche »Grenzformen« überhaupt nicht vorzukommen, so dass wir immer durch Untersuchung der optischen Eigenschaften im Stande sind, mit aller Bestimmtheit anzugeben, ob der Krystall diesem oder jenem System zugehört.

Gleiches wie für den Würfel gilt z. B. für das Oktaeder. Eine tetragonale oder rhombische Pyramide, ja selbst die analoge Combination der monosymmetrischen und asymmetrischen Pyramidenflächen, könnten

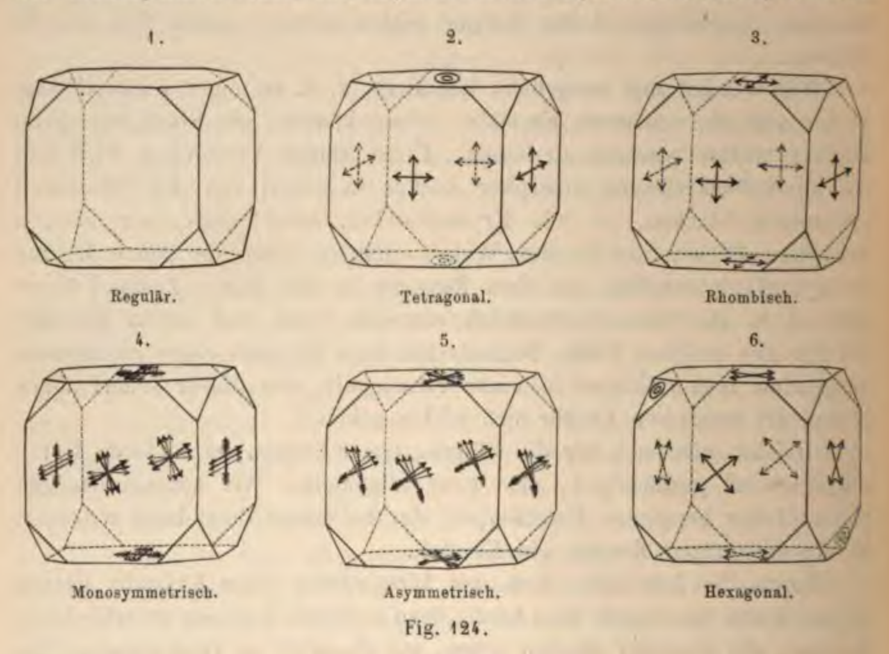


Fig. 124.

äußerlich einander so sehr ähnlich sehen, dass man nicht im Stande wäre, irgend einen Unterschied von dem regulären Oktaeder zu erkennen und doch wird dieser sofort erkannt bei Beobachtung im polarisirten Lichte und wir können ganz genau angeben, ob die Form diesem oder jenem der sechs Krystallsysteme angehört.

In Fig. 124 ist sechsmal dieselbe Krystallform gezeichnet; es ist aber angenommen, dass diese sechs Formen verschiedenen Krystallsystemen

angehören und zwar soll die Lage der Schwingungsrichtungen in jedem Falle diejenige sein, wie sie durch die eingezeichneten (für verschiedene Farben verschieden starken) Kreuzchen angegeben wird. Welchem System die betreffende Form angehört, ist jeweils darunter bemerkt.

Man erkennt hieraus folgende für die praktische Bestimmung des Krystallsystems unter dem Mikroskop wichtige Regeln:

1) Zeigt der Krystall keine Doppelbrechung, bleibt er also in allen Lagen zwischen gekreuzten Nicols dunkel, so ist das System regulär.

2) Bleibt der Krystall nur in einer Lage, auf den mit ◎ bezeichneten Flächen, dunkel und erscheint der Krystall in dieser Lage quadratisch, achteckig etc. begrenzt, so ist das System tetragonal.

3) Erscheint der Krystall in allen Lagen doppeltbrechend und liegen die Schwingungsrichtungen auf allen Flächen symmetrisch zu den Kanten, so ist das System rhombisch.

4) Erscheinen nur in einer Zone die Schwingungsrichtungen symmetrisch zu den Kanten, so ist das System monosymmetrisch.

5) Erscheinen in keiner Lage die Schwingungsrichtungen zu den Kanten symmetrisch, so liegt ein asymmetrischer Krystall vor, und

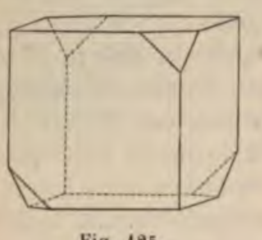
6) erscheint der Krystall auf einer (mit ◎ bezeichneten) Fläche dunkel und bilden die Kanten derselben ein reguläres Sechseck, Zwölfeck etc., so ist der Krystall hexagonal.

Die Symmetrie der äußeren Form der Krystalle ist übrigens nicht immer ganz vollkommen.

In manchen Fällen fehlt in regelmäßiger Folge alternirend die Hälfte der theoretisch bei der flächenreichsten Form möglichen Flächen, die Krystalle sind hemiedrisch, ja selbst die hemiedrischen Formen können nur mit der halben Anzahl von Flächen auftreten, wodurch die tetartoedrischen entstehen. Hierdurch ist es möglich, dass enantiomorphe Formen entstehen, d. h. solche die sich gleichen und doch nicht identisch sind wie die rechte und linke Hand. Alsdann sind auch die optischen Eigenschaften derart verschieden, dass die einen Krystalle die Polarisationsebene des Lichtes rechts und die anderen links drehen. Man bezeichnet die Existenz zweier derart verschiedener Modifikationen zuweilen als geometrischen Dimorphismus, doch erscheint diese Benennung wenig zweckmäßig, da mit dem Worte Dimorphismus gewöhnlich andere Vorstellungen verbunden werden.

Durch Hemiedrie kann auch der Fall eintreten, dass dieselbe Linie in einem Krystall zwei unterscheidbare Seiten erhält, was bei einem holoedrischen Krystall nicht möglich ist. Man denke sich z. B. einen regelmäßig ausgebildeten Würfel und darin eine Diagonale, so ist es nicht möglich, die eine Seite der Diagonale von der andern zu unterscheiden. Auch wenn etwa die Oktaederflächen als Abstumpfungsflächen

der Ecken hinzutreten, ist es nicht möglich die eine Richtung, in welcher ein Punkt die Diagonale durchlaufen kann, von der entgegengesetzten zu unterscheiden. Tritt aber Hemiedrie ein, entstehen aus dem Oktaeder entgegengesetzte Tetraeder, so werden die Ecken des Würfels im einen oder andern Sinne abgestumpft, wie die Figuren 125 und 126 zeigen. Zieht man nun eine Diagonale, so trifft stets das eine Ende derselben auf eine Abstumpfungsfläche, das andere auf eine Ecke und man kann ein rechts und links unterscheiden, wie z. B. bei einem Pfeil oder bei dem Blatt einer Säge.



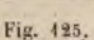


Fig. 125.

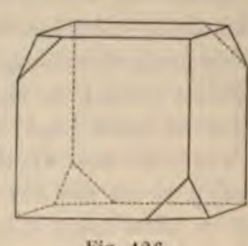


Fig. 126.

Auch in anderer Weise als durch Hemiedrie kann eine Verschiedenheit entgegengesetzter Richtungen herbeigeführt werden, nämlich durch Hemimorphie. In diesem Falle treten auf der einen Hälfte der Krystalle andere Flächen auf, als an der entgegengesetzten, oder wenn sich gleichartige vorfinden, ist wenigstens deren relative Ausdehnung auf beiden Seiten eine verschiedene und wenn man den Krystall während des Wachsthums beobachtet, zeigt sich, dass die eine Krystallhälfte zuweilen bedeutend rascher wächst, als die entgegengesetzte, wenn schon die Bedingungen ringsum gleichartig sind.

Die Differenz der beiden Enden giebt sich in diesen Fällen auch durch das elektrische Verhalten kund, indem die eine Krystallhälfte entgegengesetzte Pyroelektricität zeigt, wie die andere, und vermuthlich dürfte sich ein kugelförmig zugeschliffener hemiedrischer Krystall im elektrischen oder magnetischen Felde stets so einstellen, dass die eine Seite der positiven Elektrode oder dem Nordpol des Magneten zugewandt ist.

Einige Beispiele mikroskopisch beobachteter hemimorpher Krystalle sind:

1) Pikrinsäure. — Die Krystalle treten fast immer in der bekannten gemessenen Form, vollkommen scharf aber hemimorph ausgebildet, auf. Die Hemimorphie zeigt sich darin, dass sich an dem einen Ende nur die Pyramide, am andern nur die Basis (die Pyramide zuweilen als Abstumpfung der Ecken damit combinirt) ausbilden. (Fig. 127.) (O. L. 1881.)



Fig. 127.

2) Metaphenylendiamin. — Aus wasserreichen Lösungen bildeten sich beim Erkalten sehr dünne Nadeln der wasserhaltigen Substanz, Combinationen eines rhombischen Prisma mit Makropinakoid und Makrodoma. (Fig. 128 x.) Obschon sich keine Differenz der Endflächen

zeigt, scheinen die Krystalle doch hemimorph zu sein, denn wird ein solcher während des Wachsens zwischen die Theilstriche des Mikrometers gebracht, so sieht man nur das eine Ende wachsen, während das andere fast unverändert bleibt. Bei raschem Wachsthum resultiren Formen, welche an einem Ende ganz vollkommene Flächen zeigen, am andern aber büschelartig zerfasert sind. (Fig. 128 y.) (O. L. 1882.)



Fig. 128.

3) Silbersalz des Nitroorthokresols. — Aus heißer Lösung in Wasser oder besser Benzol krystallisirt die stabile Modifikation in rhombischen Prismen, begrenzt von der Basis. Häufig treten hierzu noch Pyramide und Makrodoma. Merkwürdiger Weise zeigen nun einzelne der Krystalle, doch nicht die Mehrzahl, eine scharf hervortretende Hemimorphie, indem das eine Ende durch die Pyramide zugespitzt, das andere durch die Basis abgestumpft ist. Zuweilen erscheint in Folge davon der Krystall zu einem Blättchen von der Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks degenerirt, wobei die Schenkel einen Winkel von 80° einschließen. (O. L. 1883).

4) Triphenylmethan. — Diese Substanz ist eines der besten Beispiele für Hemimorphie. Die dem rhombischen System angehörigen prismatischen Krystalle der stabilen Modifikation erscheinen begrenzt von einem Prisma, dessen Kanten durch Makro- und Brachypinakoid abgestumpft sind, von welchen ersteres vorherrscht. Das eine Ende der Prismen ist zugeschärft durch ein Makrodoma und ein oder zwei Brachydomen, das andere durch ein anderes Makrodoma und zuweilen auch durch die Flächen zahlreicher Pyramiden. (Fig. 128 $\alpha - \eta$.) (O. L. 1881.)

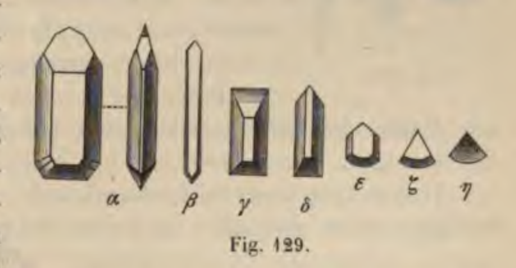


Fig. 129.

5) Meta-Toluylendiamin. — Die aus Alkohol entstehenden, nach einer Richtung sehr beträchtlich verlängerten rhombischen Pyramiden (oder Combinationen der beiden Domen?) zeigen einen entschiedenen Gegensatz der beiden Enden, obschon derselbe bei nur oberflächlicher Betrachtung leicht übersehen wird. Wächst nämlich ein Krystall nur sehr langsam, so verliert das eine Ende immer mehr an scharfer und vollkommener Ausbildung der Flächen und wird stumpfer, während das andere sich im Gegentheil mehr und mehr zuschärft. (Fig. 130.) Bringt man einen wachsenden Krystall zwischen die Theilstriche eines Mikro-


Fig. 130.

meters, so ist an dem stumpfen Ende kaum eine merkliche Vergrößerung wahrzunehmen, mag auch das spitze mit äußerster Schnelligkeit zunehmen, ja zuweilen könnte man beinahe glauben, dass das eine Ende sich auflöse, während das andere weiter wächst. (O. L. 1882.)

Diese Erscheinung tritt besonders deutlich hervor, wenn wässriger Alkohol oder reines Wasser als Lösungsmittel dient.

6) Resorcin. — Die aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung in der Wärme sich ausscheidenden rhombischen Krystalle der stabilen Modifikation sind Combinationen von Makro- und Brachypinakoid, Pyramide und Makrodoma, von denen sich die Pyramide nur am einen Ende zeigt, das Makrodoma gewöhnlich nur am andern. (Fig. 131 *b*—*e*.)

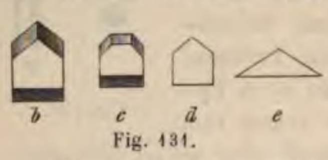


Fig. 131.

Die in der Kälte stabilere Modifikation, welche gleichfalls rhombisch krystallisirt, tritt gewöhnlich in Combinationen von Brachy- und Makrodoma auf, welche fast regulären Oktaedern gleichen. Flächenreichere Krystalle zeigen: 1) zwei halbe Brachydomen von ziemlich verschiedener Neigung, 2) die Hälfte einer Pyramide, 3) zwei Prismen von verschiedenem Winkel. Hiernach sind auch die einfacheren scheinbaren regelmäßigen Oktaeder nicht ganz symmetrisch, sondern ein Paar aneinanderstoßender Flächen bildet einen andern Winkel als das gegenüberliegende, was allerdings einer oberflächlichen Beobachtung leicht entgehen kann.



Fig. 132.

Besonders deutlich wurde der Gegensatz der beiden Enden bei der Krystallisation aus Aldehyd, wie die Figuren 132 *m*—*o* zeigen. (O. L. 1881.)

7) Benzylphenylnitrosamin. — Die Krystallform der stabilen Modifikation ist rhombisch und zwar bei rascher Ausscheidung eine Combination von Prisma (66°) mit Basis, zu welchen nach den Umständen noch Brachy- und Makrodoma hinzutreten und nicht selten das Makropinakoid. Das Makropinakoid erscheint entweder nur einseitig oder auf einer Seite sehr klein, auf der anderen groß (Fig. 133 *p*—*t*). Bei den bei fortschreitender Abkühlung der Lösung entstehenden großen blätterförmigen Krystallen ist das Prisma so unvollkommen ausgebildet, dass die Umgrenzung der Tafeln durchaus unregelmäßig gezackt erscheint und häufig selbst nicht einmal die Richtung der Prismenflächen erkannt werden kann (s. Fig. 133 *u*). (O. L. 1885.)



Fig. 133.

8) D i n i t r o p a r a k r e s o l. — Aus Schwefeläther wurden neben den gewöhnlichen Krystallen der Substanz, wie sie z. B. auch aus Chloroform entstehen und später als Beispiele eigenthümlicher Zwillingsbildung beschrieben werden, dünn blätterartige erhalten, die vielleicht eine Molekülverbindung der Substanz mit dem Lösungsmittel sind. Die Gestalt dieser Blättchen konnte nicht ermittelt werden, theils wegen der mangelhaften Ausbildung der einzelnen Flächen, theils wegen der bald nach der Entstehung eintretenden Verzweigung. Nichtsdestoweniger erscheint aber die Annahme zulässig, dass sie hemimorphe Bildungen seien, denn sie bilden stumpfwinklige Dreiecke (Winkel 118°). (O. L. 1881.)

9) S t y p h n i n s ä u r e. — Diese Substanz krystallisirt aus den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Salpeteräther, Essigäther, Holzgeist etc., in Form hexagonaler Prismen in Combination mit Pyramide und Basis. Häufig fehlt von den beiden letzteren Formen die eine oder die andere gänzlich. Aufmerksamere Beobachtung ergab nun einen eigenthümlichen Gegensatz der beiden Enden, welcher indess nicht mit derselben Entschiedenheit auftrat, wie bei andern Fällen von Hemimorphie, im Gegentheil boten die Krystalle häufig ein durchaus holomorphes Aussehen dar. Diese Hemimorphie äußerte sich dadurch, dass wohl etwa die Hälfte aller beobachteten, ringsum frei ausgebildeten Krystalle an einem Ende nur die Basis, am andern nur die Pyramide zeigten, oder an dem einen die Pyramide groß und Basis klein, am andern umgekehrt. Eine Verschiedenheit der Neigung der oberen und unteren Pyramidenflächen konnte nicht konstatirt werden.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob bei einem hemimorphen Krystall die Wachsthumsgeschwindigkeit auf den entgegengesetzten Hälften derart verschieden sein könne, dass der Krystall sich am einen Ende auflöst, während er am andern weiterwächst. Dies ist nicht möglich, vorausgesetzt, dass rings um das Präparat wirklich allenthalben genau gleiche Temperatur herrscht.

Man denke sich einen solchen etwa prismatischen Krystall zwischen zwei gallertartige Massen eingeklemmt*), welche mit gesättigter Lösung getränkt sind und mit einander in Verbindung stehen. Könnte wirklich der Krystall gleichzeitig am einen Ende wachsen, am andern sich auflösen, so würde er sich mit dem sich auflösenden Ende voran verschieben, indem am andern Ende sich immerfort neues Material ansetzte. Der Substanzverbrauch der Lösung an dieser Seite würde durch Diffusion von der andern Seite her wieder ausgeglichen. Man hätte also nur den Krystall seitlich gegen eine Frictionsscheibe drücken zu lassen, um

*) Vgl. Chlorkalium auf Kieselsäure unter f) Efflorescenz.

so in infinitum Arbeit zu erhalten, während gleichzeitig auf der einen Seite die Temperatur steigt, auf der andern sinkt, was mit den Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie in Widerspruch steht.

b) Krystallhabitus.

Ob nun alle nach dem Gesetze der Rationalität der Indices möglichen Krystallflächen wirklich vorkommen können, oder ob das Gesetz noch eines ergänzenden Zusatzes bedarf, welcher die Mannigfaltigkeit der Formen reducirt, ist noch nicht klargestellt. Thatsächlich beobachtet man immer nur sehr wenige der theoretisch möglichen Formen und fast stets nur solche, deren Indices möglichst einfache Werthe haben.

Coromilas (1877) ist der Ansicht, dass bei vollständiger Fernhaltung aller störenden Kräfte alle möglichen Krystallflächen gleichzeitig auftreten müssten und dass dann ihre relative Ausdehnung ein Maß ihrer »Wichtigkeit« sei, daß aber eine solche Fernhaltung störender Einflüsse in Wirklichkeit unmöglich und deshalb bald die eine, bald die andere Form weitaus bevorzugt oder überhaupt allein vorhanden sei.

Früher (nach Hauy) hat man angenommen, daß diejenige Form als wichtigste oder »Grundform« angenommen werden müsse, welche man durch Spalten aus einem Krystall erhalten kann, wie z. B. beim Kalkspath das bekannte Rhomboeder, beim Steinsalz der Würfel, und dass alle übrigen zu beobachtenden Formen gewissermaßen Missbildungen dieser Grundform und deren Flächen nur treppenartige Scheinflächen seien, deren ungemein kleine, unsichtbare Stufen in Wirklichkeit von Flächen der Grundform begrenzt werden; allein die späteren Forschungen haben diese Ansicht nicht bestätigen können.

Wohl kann man, wie Frankenheim bemerkt, in manchen Fällen z. B. bei Erzeugung von Krystallen durch rasche Präcipitation u. s. w. die Grundform auftreten sehen, aber schon geringe fremde Zusätze können dann bewirken, dass statt der Grundform eine andere auftritt, die am wenigsten zu erwarten gewesen wäre. Kochsalz krystallisirt z. B. aus reiner Lösung stets in Würfeln; wird aber der Lösung Aetznatron, Harnstoff, saures oxalsaures Kali und dergl. beigemengt, so erscheint es in schönen Oktaedern; Kali- und Ammoniakalaun entstehen aus reiner Lösung in Form von Oktaedern, Zusatz von Kali oder Borax erzeugt aber Würfel, und derartige Beispiele lassen sich beliebig häufen.

Lecoq de Boisbaudran (1874 und 1879) nimmt an, dass die verschiedenen Krystallflächen verschiedene Wachsthumsgeschwindigkeit besitzen, wodurch bedingt wird, dass wenn man einen kugelförmig zugeschliffenen Krystall in einer Lösung weiter wachsen lässt, derselbe zunächst von vielen Krystallflächen begrenzt wird, dass aber allmählich

alle verschwinden bis auf diejenigen, welchen unter den gegebenen Versuchsumständen die kleinste Wachsthumsgeschwindigkeit zukommt. Hätte man z. B. eine Combination von Würfel und Oktaeder und wäre die Wachsthumsgeschwindigkeit senkrecht zu den Oktaederflächen größer als die senkrecht zu den Würfelflächen, so würde sich auf den abgestumpften Ecken des Würfels fortdauernd mehr Material ansetzen, als auf den Flächen, wodurch also die Abstumpfungsflächen sich in gleicher Zeit rascher von Centrum des Krystalls entfernen, als die Würfelflächen, somit immer kleiner werden und verschwinden müssen.

Wäre umgekehrt die Wachsthumsgeschwindigkeit senkrecht zu den Würfelflächen die größere, so würde sich auf diesen mehr Material ablagern, als auf den Abstumpfungsflächen der Ecken und schließlich würde der Krystall in ein Oktaeder übergehen.

Curie (1885) glaubt, dass ein wachsender Krystall diejenige Form annehmen müsse, welche dem Minimum der Oberflächenenergie unter den gegebenen Versuchsbedingungen entspricht. Denkt man sich z. B. zwei Oeltropfen in wässrigem Alkohol schwebend, wie bei dem Plateau'schen Versuch über die Oberflächenspannung, so besitzen beide Tropfen in Folge ihrer Oberflächenspannung eine gewisse potentielle Energie. Bringt man die Tropfen in Berührung, so fließen sie zu einem einzigen Tropfen zusammen. Damit wird die Oberfläche und auch die Oberflächenenergie kleiner. Man kann auch sagen, es sei ein Bestreben vorhanden, die Oberflächenenergie auf ein Minimum zu bringen. Dieses Bestreben soll nach Curie auch auf andere Weise zur Geltung kommen können. Da Oel etwas in Alkohol löslich ist, soll sich von dem einen Tropfen fortwährend Oel auflösen und auf dem andern condensiren, bis schließlich ein einziger Tropfen entstanden ist. Wenn sich Oel aus einer Lösung ausscheidet, würde es das Bestreben haben, nicht in getrennten Tropfen aufzutreten, sondern in einem einzigen, da diesem das Minimum der Oberflächenspannung entspricht. Wird nun angenommen, dass auch ein Krystall, ähnlich wie ein Oeltropfen, eine Oberflächenspannung besitze und brächten wir denselben kugelförmig zugeschliffen in gesättigte Lösung, so würde sich an einzelnen Punkten Material auflösen, an anderen ansetzen, bis schließlich diejenige Form entstanden ist, welche dem Minimum der Oberflächenenergie entspricht, wobei noch angenommen werden muss, dass die Oberflächenspannung auf den verschiedenen Krystallflächen verschiedenen Werth besitzt. Ebenso würden eine Anzahl von Krystallen in gesättigter Lösung durch Wachsen eines einzigen und Auflösen der übrigen sich allmählich in einen einzigen Krystall verwandeln u. dergl.

Einige Folgerungen der Theorie von Curie, z. B. das Aufzehren mehrerer in gesättigter Lösung befindlicher Krystalle durch einen der-

selben, ließen sich zwar experimentell prüfen und thatsächlich hat schon früher Pfaundler auf Grund experimenteller Untersuchungen die Möglichkeit eines Materialaustausches unter solchen Umständen angenommen, doch hat bereits Lecoq de Boisbaudran (1875) die Resultate Pfaundler's bestritten und glaubt die beobachteten Aenderungen auf geringe Temperaturschwankungen zurückführen zu können.

Nach alledem sind wir bis jetzt im Unklaren darüber, ob wirklich alle Flächen, welche nach dem Gesetz der Rationalität der Indices auftreten sollten, auch wirklich auftreten können oder ob das Gesetz noch einer beschränkenden Bestimmung bedarf, ob nicht etwa nur äußere Umstände Veranlassung sind, dass sich unter den zahllosen möglichen Flächen thatsächlich immer nur wenige beobachten lassen.

Dafür, dass diese Auswahl bestimmter Flächen nicht einzig durch äußere Umstände bedingt wird, spricht namentlich die Thatsache, dass selbst die auffallendsten Veränderungen der Versuchsbedingungen in den meisten Fällen ohne jede merkliche Einwirkung auf den Krystallhabitus bleiben, ein Faktum, welches allerdings bei Versuchen im Großen weniger klar hervortritt, als bei mikroskopischen Untersuchungen, bei welchen es möglich ist, rasch nach einander die verschiedensten Lösungsmittel, Temperaturen und Wachsthumsgeschwindigkeiten in Anwendung zu bringen, während Versuche im Großen nicht nur ganz außerordentlichen Aufwand an Zeit und Geld verursachen und zudem, wie alsbald besprochen werden soll, nicht im Stande sind, ganz klare Ergebnisse zu liefern, da es nicht möglich ist, auf lange Zeit hinaus die Versuchsbedingungen, insbesondere die Temperatur, ganz constant zu halten.

Die Bestimmungen der Krystallographen berücksichtigen meist nur das Axenverhältnis und die Indices der auftretenden Flächen, während der relativen Ausdehnung derselben nur geringe Beachtung geschenkt wird. Es beruht dies wohl darauf, dass die Bravais-Frankenheimsche Raumgittertheorie der Molekularconstitution der Krystalle noch in hohem Ansehen steht, nach welcher die Krystalle aus Molekülen bestehen, die ein parallelepipedisches Raumgitter bilden, welchem Systeme auch der Krystall angehören mag. Nachdem nun aber Sohncke gezeigt hat, dass auch noch andere regelmäßige Punktsysteme möglich sind, welche den Symmetrieverhältnissen der Krystalle entsprechen und dadurch den Nachweis geführt hat, dass in demselben Systeme sehr verschiedene Molekularanordnungen denkbar sind, also das Axensystem allein die Anordnung der Moleküle nicht bestimmt, so dürfte vielleicht auch der Habitus der Krystalle, die Wachsthumsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen wieder an Bedeutung gewinnen und mehr Beachtung finden, als dies vordem der Fall war.

Leider wird das Studium der Habitusänderungen der Krystalle dur[ch]

äußere Einflüsse wesentlich dadurch erschwert, dass es nicht möglich ist, die verschiedenen in Betracht kommenden Faktoren einzeln variiren zu lassen, so dass, wenigstens aus den bis jetzt vorliegenden Arbeiten, keine Klarheit darüber zu erlangen ist, welche Aenderungen diesem oder jenem Umstande zuzuschreiben sind.

Frankenheim ist der Ansicht, dass weder die Temperatur der Lösung, noch die Geschwindigkeit der Krystallisation den Habitus der Krystalle beeinflussen können. Er äußert sich darüber in folgender Weise: »Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff sich ausscheidet, übt insofern einen beträchtlichen Einfluss, als bei schneller Erkaltung oder Abdampfung die Krystallisation von mehreren Punkten ausgeht, deren Anzahl noch durch die Bewegung innerhalb der schnell veränderten Flüssigkeit vermehrt wird. Die Individuen werden kleiner und die Complexe vielleicht ausgedehnter; aber auf die Gestalt der einzelnen Krystalle ist die Geschwindigkeit der Krystallisation ohne Einfluss, da die in einem fest verschlossenen Gefäße in mehreren Jahren sich bildenden Krystalle zwar größer, aber nicht anders gestaltet sind, wie die, deren Bildung in einer Sekunde vollendet ist.«

Die von Becquerel beobachtete Aenderung der Krystallform bei langsamer Krystallisation durch Auftreten von Abstumpfungen an Ecken und Kanten beruht wahrscheinlich auf Concentrationsdifferenzen rings um den wachsenden Krystall. Die Temperatur wirkt nach Frankenheim nur dann ein, wenn Bildung von Hydraten oder allotropen Modifikationen mit in Betracht kommt. Wo solche Veränderungen nicht vorhanden sind, ist die Temperatur ebenso bedeutungslos für die Ausbildung, wie der Grad der Sättigung.

Meine eigenen Versuche stehen mit diesen Angaben Frankenheim's nicht ganz in Einklang. Ich gebe nachstehend einige Beispiele.

1) Phtalsäure. — Bei Beginn der Ausscheidung, also so lange die Lösungen noch warm waren und die Krystalle sich nur langsam ver-

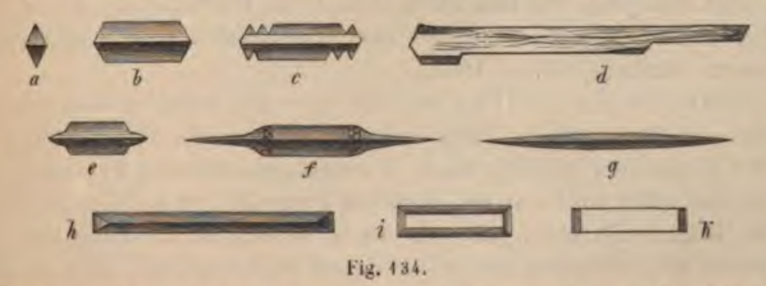


Fig. 134.

größerten, nahmen sie die Form etwas langgestreckter und seitlich zusammengedrückter Oktaeder an (Fig. 134 *a* und *b*). Bald aber trat eine ganz unverhältnismäßige Verbreiterung dieser Oktaeder ein, welche immer

rapider wurde, so dass die Krystalle schließlich außer dieser Verbreiterung kein anderes Wachsthum zeigten und sich zu langen Prismen heranbildeten, deren Dicke oft ganz verschwindend klein war gegen ihre Länge (Fig. 134 *c* und *d*). Dass diese Prismen wirklich nur verbreiterte Oktaeder sind, kann man stets wieder daran erkennen, dass sich da und dort an ihren Kanten sägeartige Einschnitte zeigen, zuweilen in solcher Häufigkeit, dass das Prisma einer Kette aneinandergereihter Oktaeder sehr ähnlich sieht.

Sehr schöne und regelmäßig ausgebildete Formen lieferten Holzgeist und Aceton. Von besonderem Interesse war die Ausscheidung aus der heißgesättigten Lösung in Terpentinöl. Der Habitus der Krystalle änderte sich hierbei derart auffallend (Fig. 134 *e*—*k*), dass die Vermuthung nahe liegt, es habe sich hier eine neue chemische Verbindung gebildet, deren Krystalle sich an die ursprünglichen in regelmäßiger Weise ansetzten, eine Erscheinung, deren störender Einfluss auf die Krystallisation schon mehrfach beobachtet wurde. Erwärmt man die Lösung, bis die Prismen sich zur Hälfte aufgelöst haben, und lässt hierauf wieder abkühlen, so treten nicht wie sonst zunächst die Oktaederflächen an denselben hervor, sondern jene nehmen sofort ihre unvollkommene, unbestimmt begrenzte Gestalt an, so dass hierin ein neuer Grund für obige Vermuthung vorliegt, doch konnte dieselbe mit Sicherheit nicht bewiesen werden. (O. L. 1881.)

2) Toluylendiamin. — Aus der Lösung in Alkohol entstehen zunächst sehr schöne rhombische Pyramiden, fast regulären Oktaedern gleichend. Allmählich vergrößert sich aber eine Dimension relativ zu den beiden andern ganz unverhältnismäßig, so dass sich die Oktaeder in sehr lange Nadeln verwandeln. (O. L. 1882.)

3) Nitroorthotoluidin. — Die Krystalle sind Combinationen eines monosymmetrischen Prismas mit Basis und Orthopinakoid, letzteres ist indess nicht immer vorhanden. Bei rascher Krystallisation ist der Habitus körnerartig, bei langsamer tritt starke Verlängerung in der Richtung der Orthodiagonale ein, so dass die Krystalle ein nadelförmiges Aussehen erhalten. (O. L. 1883.)

4) Orthoquecksilberditolyl. — Die stabile Modifikation erscheint aus Lösungen in Anilin oder Benzol, welche durch Zusatz von etwas Colophonium verdickt sind, in monosymmetrischen Krystallen, begrenzt von einer vorderen und hinteren Pyramide, zu welchen noch eine kleine Fläche hinzutritt, die als Basis bezeichnet werden kann. Bei langsamer Krystallisation wird diese derart vorherrschend, dass die Krystalle in ihrer Richtung tafelförmig ausgebildet erscheinen. Immerhin erreicht sie sehr selten die Schärfe und Vollkommenheit der anderen Flächen. (O. L.

5) Dinitrobrombenzol. — Bei langsamem Wachsthum bilden sich Combinationen eines rhombischen Prisma mit Brachydoma, bei raschem dagegen tritt an Stelle des Brachydoma die Basis. (O. L. 1881.)

6) Amidoazobenzol. — Die aus der Lösung in Benzol entstehenden Krystalle sind monosymmetrisch, die auftretenden Flächen: Basis, Orthopinakoid, zwei Hemidomen, Prismen und ein Klinodoma. Die sich zuerst, d. h. aus noch heißer Lösung, bildenden Formen bestehen aus Prisma, Basis, Hemidoma und Orthopinakoid. Die Basis ist im Verhältnis zu den übrigen Formen sehr stark entwickelt, das Orthopinakoid ist kaum sichtbar. Je mehr sich nun das Wachsthum verlangsamt, um so mehr ändert sich dies Verhältnis und kehrt sich schließlich geradezu um. (O. L. 1881.)

7) Triphenylmethan. — Die Aenderung des Habitus dieser Substanz mit dem Lösungsmittel ist sehr beträchtlich. Nadelförmige lange Krystalle bilden sich aus Schwefelkohlenstoff, Schwefeläther und Benzol; mittelgroße aus Naphta, Terpentin und Amylalkohol; sehr kurze aus Essigäther, Aldehyd und besonders aus Salpeteräther. (O. L. 1881.)

8) Chlornatrium. — Stark mit Chlorcalcium versetzte Lösung scheidet kleine Oktaederchen aus, welche bei starker Uebersättigung selbst unter dem Mikroskop nur als feiner Staub sichtbar werden. Die gewöhnliche Form ist bekanntlich der Würfel. (O. L. 1883.)

Den Einfluss der Beschaffenheit des Lösungsmittels speziell der Beimischung fremder Substanzen zu einer Lösung hat namentlich v. Hauer eingehend untersucht. Er kommt zu dem Resultate: »Es gibt Fälle, wo diese die Krystallisation modificirenden Körper ganz heterogener Natur sind, in andern Fällen aber erwies sich das beeinflussende Agens als identisch mit einer der Componenten der betreffenden Verbindung, und bildet somit nur einen Ueberschuß in dem Aequivalentenverhältnis desselben. In keinem dieser Fälle wird aber von derlei Beimengungen in das Krystallisationsprodukt etwas aufgenommen, und die Art ihres Einflusses auf die Formgestaltung der aus einer solchen Lösung krystallisirenden Verbindung ist daher ein ganz dunkles Gebiet.«

Abgesehen von den bereits früher bekannten Fällen, wie der Aenderung des Habitus von Chlornatrium bei Zusatz von Harnstoff oder von Ammoniumbioxalat bei Zusatz einer geringen Menge einer Antimonverbindung hat v. Hauer insbesondere folgende Fälle beobachtet:

1) Essig-salpetersaurer Strontian. Aus neutraler Lösung abgeschiedene Krystalle haben eine stumpfe Endfläche, die aus saurer Lösung nicht.

2) Chlorsaures Natron. Aus reiner Lösung krystallisirt es in Würfeln, aus mit Natronsulfat gemischter in Tetraedern.

3) Kupfer-Calciumacetat erfordert zur Bildung guter Krystalle einen Ueberschuß von Calciumacetat.

4) Kalium- und Ammonium-Eisenoxydulsulfat zeigen starke Verzerrungen, wenn sie aus einer ziemlich viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung entstanden sind.

5) Nickelsulfat. Aus salpetersäurehaltiger Lösung erscheinen die Ecken der Quadratoktaeder abgestumpft, aus reiner nicht.

6) Baryumchlorid erscheint in auffällig größeren und schöner ausgebildeten Krystallen, wenn es aus einer Lösung anschießt, die etwas von den Chloriden von Zink, Cadmium oder Quecksilber enthält.

7) Bleinitrat. Aus neutralen Lösungen resultiren undurchsichtige, milchweiße Individuen, aus warmer salpetersäurehaltiger klare.

8) Kalium-Mangansulfat erscheint nur schön ausgebildet, wenn die Lösung einen ziemlich beträchtlichen Ueberschuß an Mangansulfat enthält.

9) Kohlensaurer Kalk. — Nach Credner (1870) rufen Zusätze von kieselsaurem Kali und Natron an den Rhomboedern von kohlensaurem Kalk größern Flächenreichthum hervor (namentlich tritt $0R$ auf), ebenso eine größere Schärfe und Klarheit der Kalkspathkrystalle.

10) Alaun. — v. Foullon bemerkt: »Stellt man zur Gewinnung von Würfeln nach v. Hauer's Methode eine alkalische Lösung durch Zusatz von Ammon her, so werden die Krystalle bei halbwegs bedeutenderen Dimensionen trübe. Setzt man hingegen Natriumcarbonat nach den Angaben von A. Polis (1880) zu, so kann man reine Würfel von mehreren Centimeter Seitenlänge vollkommen klar erhalten.«

11) Chlorsaures Natron. — v. Hauer theilt hierüber Folgendes mit: »Schon in einer früheren Mittheilung habe ich angeführt, dass, wenn in der Lösung des chlorsauren Natrons sich ein wenig schwefelsaures Natron sich befindet, durchweg nur Tetraeder mit dreiflächiger Zuschärfung der Spitzen und untergeordneten Würfelflächen entstehen Wie präcise nun diese Einwirkung stattfindet, ist in recht auffälliger Weise zu beobachten, wenn man Würfel von chlorsaurem Natron mit den Andeutungen von Hemiedrien, wie sie gewöhnlich entstehen, in einer Lösung, die schwefelsaures Natron enthält, weiter wachsen lässt. Es zeigt sich, dass die Würfel sofort durch Hervortreten und rasche Ausdehnung der entsprechenden Flächen in die tetraederförmige Gestalt übergehen.

»Gleichwie an einem beschädigten Krystall, wenn man ihn weiter wachsen lässt, die Krystallisationsthätigkeit sich dahin concentrirt, den Schaden auszuheilen, giebt sich im gegebenen Falle in ähnlicher Weise kund, möglichst rasch die gedachte Formumwandlung zu

silberdinaphtyl. — Aus der Lösung in Anilin ent-

stehen zunächst, d. h. so lange die Lösung noch heiß ist, flache, gänzlich abgerundete, längliche Schuppen (Fig. 135 *a*, *b*). Allmählich sieht man seitlich an denselben je zwei parallele scharfe Kanten auftreten (Fig. 135 *c*), während die anderen Begrenzungslinien unregelmäßig werden und, offenbar in Folge sehr dünner allmählicher Zuschärfung der Krystalle, sich fast völlig verlieren. Das System ist das monosymmetrische und die Flächen können als Orthopinakoid und Basis aufgefasst werden.

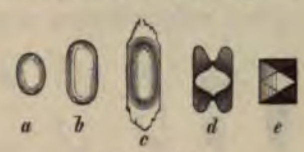


Fig. 135.

Wird die Lösung durch Zusatz von Colophonium verdickt, so macht sich alsbald ein günstiger Einfluss auf die Ausbildung der Krystalle geltend. Die unregelmäßig gezackten verschwommenen Enden werden deutlich und scharf begrenzt und die Formen gehen successive über in die oktaederähnlichen, wie sie die Figuren 135 *d* und *e* zeigen. Die neu hinzutretenden Flächen bilden ein Klinodoma. Schließlich entstehen sehr schöne, ganz scharfkantige derartige Oktaederchen, die mit den zuerst gebildeten Schuppen gar keine Aehnlichkeit mehr besitzen, obschon die Substanz unzweifelhaft dieselbe ist. (O. L. 1885.)

Eine merkwürdige Habitusänderung ist die Wölbung von Flächen, welche man durch das Auftreten zahlreicher, nur sehr wenig gegen einander geneigter Flächen erklärt. 1) Amidoazobenzol. — Je mehr sich die Wachsthumsgeschwindigkeit der aus benzolischer Lösung entstehenden Krystalle vermindert, um so mehr verschwindet die Grenze zwischen Orthopinakoid und Prisma, indem sich beide Flächen wölben, und schließlich resultiren Formen, die nur begrenzt sind von zwei großen gewölbten Flächen und zwei schmalen Ebenen (Fig. 136 *f*—*k*). (O. L. 1882.)



Fig. 136.

2) Triphenylmethan. — Das eine Ende der hemimorphen rhombischen Prismen ist begrenzt von einem Makrodoma und mehreren Pyramiden. Letztere zeigen große Unbestimmtheit der Indices und schließen sich gewöhnlich zu gewölbten Flächen aneinander, welche zuweilen fast wie Kugelsegmente erscheinen. (O. L. 1881.)

3) Resorcin. — Aus einer Lösung in Aldehyd erschienen die hemimorph-rhombischen, aber oktaederähnlichen Krystalle der in der Kälte stabileren Modifikation auf einer Seite von gleichmäßig gerundeten Flächen begrenzt, so dass die Form, namentlich wenn die nicht gewölbten Flächen gestreift erschienen und die Krystalle sich langgestreckt ausbildeten, [gr]oße Aehnlichkeit mit der mancher Diatomeenschalen zeigte. (O. L. 1881.)

4) Phtalophenon. — Aus Essigäther oder Aldehyd bilden sich zunächst ziemlich dünne Nadeln, welche sich immer mehr verbreitern und schließlich zu der gewöhnlichen Blätterform ausdehnen. Bald stumpfen sich alsdann die spitzen Ecken ab, so dass scheinbar hexagonale Platten entstehen, die indess durch ihre Doppelbrechung leicht von solchen unterschieden werden können. (O. L. 1881.)



Fig. 137.

5) Phtalsäure. — Aus wässrigem Alkohol scheiden sich anstatt der früher beschriebenen Formen des Anhydrids Krystalle des Hydrats aus, wie sie in den Figuren 137 *g*—*a* dargestellt sind und zwar nähern sich die Formen um so mehr der einfachsten (*a*), je mehr Wasser zugesetzt wird.

6) Carbostyril. — Neben den Trichiten der labilen Modifikation scheidet sich aus der Lösung in Xylol die stabile Modifikation in Form kurzer dicker Prismen aus, deren Seitenflächen sehr vollkommen und scharf sind, während dagegen die Endflächen (vermuthlich ein Doma) sich so unvollkommen ausbilden, dass man glauben könnte, nicht frei ausgebildete Krystalle, sondern Fragmente größerer Nadeln vor sich zu haben, deren Bruchflächen nicht eben, sondern muschelig gewölbt und vielfach gezackt sind. (O. L. 1887.)

7) Silbersalz des Nitroorthokresols. — Aus heißer wässriger oder benzolischer Lösung scheidet sich die stabile Modifikation dieser Substanz in Combinationen eines rhombischen Prisma mit Pyramide und Basis aus. Die Pyramidenflächen sind selten scharf ausgebildet, sondern in der Regel so gewölbt, dass sie allmählich in die Prismenflächen übergehen, so dass der ganze Krystall von gewölbten Seitenflächen begrenzt erscheint (Fig. 138 *a* und *b*). Die Wölbung der Flächen tritt besonders stark hervor bei der Krystallisation aus Benzol, während dagegen alkoholische Lösung, namentlich bei rascher Krystallisation, sehr scharfkantige Combinationen von Prisma und Basis liefert. (O. L. 1883.)



Fig. 138.

8) Toluylendiamin. — Aus der Lösung in Wasser oder wässrigem Alkohol scheiden sich hemimorphe Krystalle des rhombischen Systems aus, welche anfänglich ein völlig holoedrisches Aussehen besitzen und etwa einem regulären Oktaeder gleichen. Allmählich sieht man nun ein Paar der Begrenzungsflächen seinen Neigungswinkel immer mehr und mehr vergrößern oder richtiger andere die Kante zuschärfende Flächen hinzutreten, welche stetig in die ursprünglichen Flächen übergehen, so dass schließlich diese Seite des Krystalls gewölbte Be-

grenzung erhält, während die entgegengesetzte durchaus scharf bleibt. (O. L. 1882.)

9) Tetramethyldiamidotriphenylmethan. — Aus Ligroin wurden die in den Fig. 139 *a*—*g* dargestellten Formen erhalten, aus

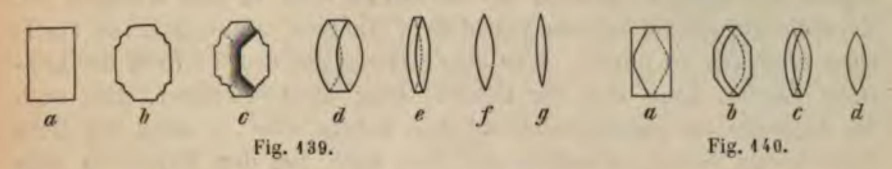


Fig. 139. Fig. 140.

Alkohol die Formen Fig. 140 *a*—*d*. Sämmtliche Krystalle sind monosymmetrisch (nicht, wie irrthümlich in der Originalabhandlung steht, asymmetrisch). (O. L. 1880.)

10) Paraquecksilberditolyl. — Aus der Lösung in Anilin entstehen nahezu rechtwinklige Prismen des rhombischen Systems (Fig. 141 *a*). Versetzt man die Lösung mit Colophonium, so verlieren sich die scharfen Kanten und die Form geht successive, wie Fig. *b* andeutet, über in die Form *c*. Letztere wird besonders gut aus übersättigter Lösung erhalten. Erwärmt man die Lösung und lässt sie bei höherer Temperatur krystallisiren, so entsteht wieder die Form *a*. (O. L. 1885.)



Fig. 141.

c) Ausheilen oder Ergänzen von Krystallen.

Ebenso wie ein kugelförmig zugeschliffener Krystall, in seine Lösung eingebracht, alsbald ebene Flächen annimmt, so ergänzt sich unter gleichen Umständen auch ein ganz beliebig geformtes Stück eines Krystalls sehr rasch wieder zu einem vollkommenen Exemplar. Es ist merkwürdig, dass hierbei die Bruchflächen mit ihren vertieften Stellen und einspringenden Winkeln weit rascher wachsen, als die übrigen Stellen der Krystalloberfläche, so dass man in Versuchung kommen kann, darin einen ähnlichen Process zu finden, wie er beim Ausheilen einer Wunde beim thierischen oder pflanzlichen Organismus stattfindet. So äußert sich z. B. Frankenheim (1860): . . . »Der verletzte Theil wächst weit schneller und die ursprüngliche Gestalt, zwar nicht der Größe, aber doch der Lage nach, stellt sich so vollständig wieder her, dass man diesen Process mit der Reproduktion bei organischen Körpern verglichen und dem Krystall ein unmittelbares Streben, sich zu ergänzen, zugeschrieben hat. So u. a. Pasteur (1856).«

In neuerer Zeit hat Fr. Scharff (1876) derartige Betrachtungen angestellt: »Die Krystalle werden noch als unorganische Körper von den

organischen geschieden, diesen wird ein eigenthümliches Leben zugeschrieben, jene auch als todte Körper bezeichnet. Bei dem langsamen Wachsen derselben ist es sehr schwierig, eine Selbstthätigkeit zu bemerken, und nach Erscheinungen, welche bei künstlich gebildeten Krystallen sich ergeben, glauben die meisten Forscher in dem Wachsen der Krystalle nur ein äußerliches Anschießen, Anfügen, Aggregiren von Theilchen erblicken zu dürfen. Wer aber unbefangen das Wachsen der Krystalle studirt, kann sich der Ueberzeugung nicht erwehren, dass auch die Krystalle ein eigenthümliches Leben haben, oder — wenn wir diese Bezeichnung lieber vermeiden — dass auch bei den Krystallen eine Selbstthätigkeit aufzufinden ist.

».... Haben sich aus der aufgelagerten Substanz andere Krystalle entwickelt, Krystalle derselben oder einer verschiedenen Art, so bemerken wir beim Fortwachsen ein wechselseitiges Bedrängen des jüngeren und des älteren Krystalls. Es ist derselbe Kampf, welchen wir auch in anderen Reichen der Natur beobachten können. Allein die Krystalle sitzen fest, müssen es abwarten, ob ihnen und wieviel Nahrung zugeführt wird. Fehlt diese dem aufsitzenden, jüngeren Krystalle, so wird er vom älteren, dem besser genährten Stammkrystall allmählich umschlossen. ....

»Weit interessanter noch als die fortbauende Thätigkeit der Krystalle bei Störungen ist die heilende bei Schädigungen. ... Die zerdrückten Krystalle hängen oft an einer Seite noch zusammen, sie klaffen in offener Wunde, Stückchen sind wohl in die Spalte heruntergerutscht; oder es sind die Bruchstücke abgelöst und verschoben, oder wohl auch sind die Krystalle gänzlich zermalmt, in unzähligen Stücken bedecken sie das benachbarte Gestein oder tiefer stehende Krystalle. Indem nun jedes Stückchen sich zu ergänzen, sich zu einem selbständigen Individuum zu gestalten sucht, sind sie vielfach in geänderter, in der mannichfaltigsten Axenrichtung wieder zusammengewachsen. ...«

Dass die Wachsthumsgeschwindigkeit an einer Bruchfläche wirklich viel größer als an Stellen der natürlichen Oberfläche eines Krystalls ist, kann man nach Loir (1881) nicht allein durch direkte Beobachtung, sondern auch in der Weise erkennen, dass man einen Krystall mit künstlich angeschliffenen Flächen und einen solchen mit natürlichen, beide aber mit gleichgroßer Oberfläche, in dieselbe Lösung einsetzt und nach Ablauf gleicher Zeiten abwiegt. Die Gewichtszunahme des ersteren ist weit größer.

Frankenheim glaubte den vermehrten Stoffansatz an den Bruchflächen oder künstlich angeschliffenen Flächen durch deren rauhe, zackige Beschaffenheit erklären zu können, da eine rauhe Fläche mehr Oberfläche besitzt als eine glatte. v. Hauer kann dem aber nicht beistim-

men: »Allein eine genauere Betrachtung zeigt, dass dieses hierdurch gegebene Plus an Oberflächenanziehung absolut nicht im Verhältnis steht mit dem Mehr an fixer Masse, welches sich an der verletzten Stelle eines Krystalls absetzt im Vergleiche mit jenem an seinen intakt gebliebenen Stellen in gleicher Zeit. Diese Annahme reicht durchaus nicht zur Erklärung jenes Phänomens, wie es sich insbesondere an den hier in Rede stehenden Körpern*) in auffälligster Weise manifestirt.«

Zur Beobachtung der Ergänzungserscheinungen ist die mikroskopische Methode ganz vortrefflich geeignet. Zerreibt man einen Krystall in seinem Lösungsmittel zu Pulver, erwärmt den Brei auf dem Objekttische des heizbaren Mikroskops und lässt dann wieder abkühlen, so sieht man jedes Körnchen sich zu einem regelmäßigen vollkommenen Krystall ausbilden. Man kann sogar diese Erscheinung praktisch verwerthen, wenn es sich darum handelt, die Krystallform von Körpern zu bestimmen, die von selbst stets nur in schlecht oder unförmlich ausgebildeten, z. B. lang nadelförmigen oder blätterartigen Individuen auftreten.

Derartige mikroskopische Beobachtungen hat schon Frankenheim (1836) ausgeführt. Er schreibt darüber: »Werden die aus einem Tropfen gebildeten Krystalle schwach befeuchtet, so dass sie sich theilweise auflösen, so wird in ihrer Gestalt jede Spur einer Krystallisation oft ganz verwischt. Aber die zu einem Kreise aufgelösten Quadrate oder Rhomben restauriren sich, wenn es nicht an Material fehlt, stets zu vollkommen scharfkantigen Parallelogrammen; wenn es fehlt, so entstehen einspringende Winkel, treppenartig gebrochene Linien; niemals habe ich aber eine Linie entstehen sehen, die nicht einer früher vorhandenen parallel gewesen wäre.«

Man kann die Frage aufwerfen, ob nicht vielleicht, wenigstens für kurze Zeit, eine künstlich angeschliffene, der Krystallform entsprechende, indess von selbst nicht auftretende ebene Fläche zur wahren Krystallfläche werden kann, d. h. beim Weiterwachsen des Krystalls eben bleibt und etwaige vom Schleifen herrührende Rauhigkeiten glättet. v. Hauer (1877) ist der Meinung, dass dies wirklich möglich sei: »Die Versuche in dieser Richtung zeigen, dass in der That auf solche Weise, wenn auch nur an den Krystallen einer beschränkten Zahl von Verbindungen, Veränderungen im Habitus hervorgebracht werden können, dass man erreichen kann, eine mehr symmetrische Form oder das Entgegengesetzte gewissermaßen zu erzwingen, wenig entwickelte Flächen zu größerer Ausdehnung zu bringen, Flächen, die leicht wieder verschwinden, darin zu hindern, endlich gänzlich fehlende Sekundärflächen hervorzurufen.

*) Chrom- und Eisenalaun, Cadmiumsulfat, Borax, Citronensäure, saures äpfelsaures Ammon, citronensaures Natron, essigsaures Urannatron, dithionsaurer Kalk und Strontium u. s. w.

»An den Ecken der Tetraeder von Urannatriumacetat zeigt sich oft die dreiflächige Zuspitzung gar nicht oder ist nur schwach angedeutet, besonders an großen Krystallen. Diese Flächen lassen sich sofort in beliebiger Ausdehnung hervorrufen durch Abbrechen der Spitzen und Abfeilen der hierdurch je entstandenen drei Kanten.

»Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt gewöhnlich in vierseitigen, seltener in sechsseitigen Prismen. Zwei dieser Flächen sind im letzteren Falle schön spiegelnd, die vier anderen stets trübe uneben. Wenn erstere vorhanden, so verschwinden sie doch in der Regel bei fortgesetztem Wachsen der Krystalle. Durch wiederholtes Abfeilen an dieser Stelle während der Dauer ihres Wachsthums werden diese Krystalle mit den genannten Flächen in beliebiger Ausdehnung erhalten. Durch oft wiederholtes Abbrechen der beiden Spitzen der langgestreckten Prismen des phosphorsauren Ammoniaks erhält man successive kurze, dickprismatische Krystalle, welche in Folge dessen die stets sich wieder regenerirenden Zuspitzungsflächen viel entwickelter zeigen, als alle der ungestörten Ausbildung überlassenen Krystalle.

»In gleicher Weise kann man die hexagonalen plattenförmigen Krystalle von dithionsaurem Kalk und Strontian zur Ausdehnung ihrer 12 Zuschärfungsflächen bringen, wenn man in oftmaliger Wiederholung die Ränder der hexagonalen Tafeln abbricht.«

Schon vor v. Hauer kamen übrigens andere Forscher zu gleichem Resultate. So fand Marbach (1856), dass man einem nicht hemiedrisch ausgebildeten Krystall von chlor- oder bromsauren Natron die hemiedrischen Flächen dadurch geben kann, dass man dieselben mit einem Messer anschneidet und nun den Krystall von neuem in die Lösung einlegt. Gleiches fand Pasteur (1836) bei doppeltäpfelsaurem Ammoniak. Auch Wackernagel und Senarmont (1856) kamen zu ähnlichen Resultaten.

In direktem Gegensatz zu allen diesen Versuchen stehen die Ergebnisse von Frankenheim (1861): »Durch Anfeilen wird keine Krystallfläche erzeugt, wenn nicht Ursachen vorhanden sind, welche sie auch ganz ohne Anfeilen hervorbringen würden. Die Wirkung kann dadurch blos ausgedehnter und deutlicher werden.«

Hiernach wird es zweckmäßig sein noch weitere Versuche abzuwarten, ehe man die problematische künstliche Erzeugung von Krystallflächen als wirkliches Faktum betrachtet. In noch höherem Maße gilt dies von denjenigen Behauptungen, welche es als möglich hinstellen, durch Anschleifen einer Fläche gleichzeitig auch die zugehörigen, z. B. die parallele Fläche zur Entwicklung zu bringen. So äußert sich von Hauer: »Die Krystalle von Kalium-Mangansulfat zeigen in sehr prägnanter Weise die interessante Erscheinung des Hervorrufens von Un-

vollkommenheiten der Krystallisation durch mechanische Verstümmelung einer Seite an der correspondirend entgegengesetzten. Bricht man nämlich das eine Ende dieser, längliche Tafeln bildenden Krystalle ab und lässt sie weiter wachsen, so verschwindet alsbald auch am andern Ende die regelmässige Ausbildung der Zuschärfungsflächen, es entstehen Vertiefungen, überhaupt eine sichtliche Störung im Weiterbaue des Krystalles an dieser Stelle.«

Da nicht anzunehmen ist, dass v. Hauer unrichtig beobachtet habe, so bleibt nur übrig, den Grund der eigenthümlichen Erscheinung in zufälligen Nebenumständen zu suchen, welche das Krystallwachsthum an der der ungeschliffenen Fläche entgegengesetzten Seite des Krystalls beschränken, vielleicht Strömungen in der Flüssigkeit in Folge von Dichtedifferenzen, welche jener Stelle weniger Material zuführten, oder dergl. Dass derartige Umstände in Betracht kommen können, scheint eine ähnliche Beobachtung von Lavalle (1853) zu beweisen. Derselbe stumpfte die eine Ecke eines oktaedrischen Alaunkrystalls durch Abschleifen ab und legte nun den Krystall auf die ungeschliffene Fläche in die Lösung. In der That bildete sich nun allerdings an der gegenüberliegenden (also obersten) Ecke ebenfalls eine Abstumpfungsfläche (Würfelfläche) aus, indess alle vier seitlichen Ecken blieben vollkommen spitz. Wurde der Krystall nicht durch Abschleifen einer Ecke verstümmelt, sondern durch theilweises Auflösen in gerundete Form gebracht, so wuchs er wieder zu einem vollkommenen Oktaeder aus.

Wenn man während des Wachsthums eines Krystalls die Lösung durch fremde Zusätze verunreinigt, welche eine Habitusänderung bedingen oder andere Krystallisationsbedingungen, welche hierauf Einfluss haben ändert, so verhält sich wie zu erwarten der Krystall, obschon von natürlichen Flächen begrenzt, ebenso wie einer mit künstlich angeschliffenen Flächen und ergänzt sich rasch zu der Form, welche den neuen Krystallisationsbedingungen entspricht. Nach Lavalle (1853) soll sogar keine Fläche oder Kante des ursprünglichen Krystalls, welche zugleich Fläche oder Kante der neuen Form ist, Zuwachs erhalten, bevor nicht alle andern Theile soweit erhöht sind, dass wirklich die neue Form hergestellt ist.

In diesem Falle entstehen aber auf den Flächen, welche nicht der neuen Form angehören, häufig nicht wie auf künstlich hergestellten Flächen höckerartige Auswüchse, sondern die eine Form geht stetig in die andere über.

So z. B. geht (nach Loir 1881) ein oktaedrischer Alaunkrystall in einer mit Natrium- oder Kaliumcarbonat verunreinigten Lösung, welche für sich Würfel abscheidet, allmählich durch die Form des Cubooktaeders in die des Würfels über. Lässt man aber salpetersaures Bleioxyd (nach Lavalle) zuerst in seiner Lösung krystallisiren, in welcher es sich in

durchsichtigen abgestumpften Oktaedern abscheidet und bringt nun einen solchen Krystall in neutrale Lösung, so setzen sich auf die Abstumpfungsflächen undurchsichtige Pyramiden auf.

Kopp (1855) bemerkt über das Wachsthum von Alaunkrystallen: »...Bei dem Wachsen eines undurchsichtigen Würfels von Alaun in einer gewöhnlichen Alaunlösung geht das Wachsen in der Art vor sich, dass die Krystallflächen stets eben bleiben, aber mit stetiger Verkleinerung der Würfelflächen; zuerst entsteht ein Würfel mit abgestumpften Ecken, dann der Mittelkrystall, dann das vorherrschende Oktaeder, in welchem letzteren aber kein würfelförmiger Kern deutlich zu sehen ist.«

Durch Wechsel der Krystallisationsbedingungen und auch durch zeitweise Auflösung und Wiederergänzung bei Temperaturschwankungen erklärt sich der hohe Flächenreichthum, der bei sehr vielen langsam gebildeten Krystallen zu beobachten ist. Die Form, die wir an solchen beobachten, entspricht nicht den Krystallisationsbedingungen, die zuletzt die herrschenden waren, sondern ist durch Uebereinanderlagerung der verschiedenen Einflüsse entstanden.

v. Hauer (1877) äußert sich hierüber wie folgt: »Wenn man einen Krystall mehrmals in ein nicht mit seinem Stoffe gesättigtes Lösungsmittel taucht, so runden sich die Ecken und Kanten zunächst ab, während die Flächen desselben nur ein wenig angeätzt erscheinen. In gesättigte Lösung darnach gebracht entwickeln vielerlei Krystalle an den abgerundeten Stellen Flächen, die früher nicht bestanden hatten.

»Von permanenter Dauer sind in der Regel solche Flächen nicht, sie verschwinden meistens wieder bei bedeutender Volumzunahme des Krystalls. Die Tendenz der Vereinfachung in der Form, wie sie Gemische isomorpher Substanzen bei der Krystallbildung zeigen, wird bei sehr vielen Körpern in dem Maße ersichtlich, als ihre Krystalle in den Dimensionen beträchtlich zunehmen. . . .

»Wenn die Temperatur der die Lösung umgebenden Luft etwas steigt, so findet eine partielle Auflösung der in der Lösung befindlichen Krystalle statt. In Folge der weiteren freiwilligen Verdunstung nimmt die Lösung einen mäßigen Grad von Uebersättigung an, trotz der in ihr befindlichen Krystalle, ein Verhältnis der Lösung, welches, wie auch vielfache Versuche lehrten, das allergünstigste für Krystallbildung ist, vorausgesetzt, dass ihre Ruhe absolut nicht gestört wird und nicht ein plötzliches stärkeres Sinken der Temperatur darnach stattfindet.

»Unter solchen Umständen entstehen die flächenreichsten Krystalle, die man überhaupt bei [illegible] Krystalldarstellung beobachten kann. Der Grad der Schwankung [illegible] Temperatur beeinflusst in dem Maße störend oder gar verhindern[illegible] ges[illegible] Vorgänge bei der Krystallbildung, als die [illegible] oder schwerer löslich ist.«

Sehr auffallend ist das von v. Hauer (1877) bei Krystallen von dithionsaurem Strontian und Kalk beobachtete Verhalten solcher Stellen, an welchen sich ein Sprung oder ein kaum bemerkbarer einspringender Winkel befindet. »Die Sprünge durchziehen den Krystall nicht immer nach seiner ganzen Dimension. Ist letzteres der Fall, so umgiebt er sich nie mehr mit einer zusammenhängenden Rinde, sondern der Sprung bleibt in der Volumenzunahme des Krystalls aufrecht erhalten. Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht an der Stelle des Sprunges an der Oberfläche ein einspringender Winkel von entsprechender Kleinheit. Ist dies der Fall, so ist um so weniger Möglichkeit geboten für ein Ueberwachsen der, wiewohl sehr engen Kluft, die der Sprung repräsentirt. Einspringende Winkel verschwinden auch an den bestkrystallisirenden Körpern fast niemals wieder.

»Unter allen Umständen ist längs des Sprunges ein leerer Raum hergestellt, von welchem aus keine Oberflächenanziehung zum Ansatz neuer Theilchen stattfinden kann und dies bedingt allein seine Fortsetzung beim fortgesetzten Wachsen des Krystalles.

»Es lässt sich auch in der That, wie es nach dieser Voraussetzung sein müsste, beobachten, dass wenn ein Sprung an einem Krystall bis an dessen Oberfläche vorgeschritten ist, er sich bei Volumzunahme des Krystalles von diesem Momente an nicht in gekrümmten oder eckigen, sondern in geraden Richtungen fortsetzt.«

Einen merkwürdigen Fall von Ergänzung theilt Sauber (1862) mit. »Ich hatte in einer neutralen Ammoniakalaunlösung einen Krystall, als Oktaeder ausgebildet, gezogen. Um an diesem wasserklaren, ganz symmetrischen Individuum die Umbildung bei einwirkender Säure zu studiren, setzte ich der Alaunlösung eine bestimmte Quantität concentrirter Schwefelsäure zu; das Oktaeder war (bei constanter Temperatur der Umgebung) nach zwei Tagen in allen Richtungen von Rissen durchfurcht. Der Krystall hatte seine frühere Cohäsion theilweise verloren.

»Nach ungefähr 14 Tagen waren diese Risse wieder verschwunden, und auf den abwechselnden Oktaederflächen (die parallelen mitgezählt) ergänzten sich die Würfelecken, der Krystall war in diesen Richtungen sehr leicht spaltbar.

»Kaum war der Würfel vollständig ausgebildet und wasserklar geworden, so zeigten sich nach neuer Zugabe der Säure Abstumpfungen sämmtlicher Würfelkanten, die Durchsichtigkeit des Individuums wurde getrübt und zahlreiche Risse schienen Zeugen sehr geringer Cohäsion zu sein. Dies bestätigte aber die genauere Prüfung nicht, denn der Krystall war viel cohärenter, als dies bei der Umbildung vom Oktaeder zum Würfel der Fall war. — Jetzt erst, nach völliger Entwicklung der Rhombendodekaederflächen, traten die Abstumpfungsflächen der Würfelecken durch

das Oktaeder hervor. Die Combinationsflächen des (111) und (110) waren ganz klar und normal ausgebildet, während sich bald auf den (100)-Flächen, den Diagonalen entsprechend, Furchen eingezeichnet zeigten. — Nach mehreren Wochen hatten sich diese genannten diagonalen Furchungen so tief ausgehöhlt, dass sämmtliche Würfelflächen als Ebenen verschwanden; an ihrer Stelle ragten, in Reihen geordnet, die Oktaederecken hervor, deren Eckpunkte in eine Ebene fielen. — Die (110)- und (111)-Flächen waren indessen ganz klar geblieben, ohne Risse oder Furchungen zu zeigen, und bildeten einen Rahmen um die dominirende Form des Würfels, so dass man theilweise an den Seitenkanten unter dem Rahmen die ausgebildeten Oktaederecken frei nebeneinander liegen sah. — Ein kleiner Krystall von doppeltchromsaurem Kali, welchen ich unter den Rahmen der (111)- und (110)-Flächen gleiten ließ, schwamm rings um den Kern bei dem aus der Flüssigkeit genommenen Krystall, so dass also augenfällig der vollkommen ausgebildete Kern sich von dem äußern Rahmen losgelegt hatte.« ....

Wie früher näher besprochen, giebt es manche Krystalle, die leicht biegsam sind, wie Wachs (welches größtentheils ebenfalls aus Krystallen besteht) und ebenso wie dieses in die verschiedensten Formen gedrückt und geknetet werden können, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren. Man kann sich nun die Frage vorlegen, wie wird ein Krystall weiter wachsen, wenn er nach einer derartigen Deformation in eine Lösung eingebracht wird? Die Frage ist insofern von hohem Interesse, als es Theorien giebt, welche annehmen, dass amorphe Körper sich nur durch unregelmäßige innere Struktur von krystallisirten unterscheiden. Durch vielfaches Durchkneten sind wir nun im Stande, alle regelmäßige Struktur bei einem Krystall zu vernichten, andererseits ist schon eingangs erwähnt worden, dass ein amorpher Körper von einem krystallinischen sich dadurch unterscheidet, dass er in eine Lösung eingebracht, in welcher der krystallinische weiter wächst, sich entweder indifferent verhält oder auflöst.

Eingehende Versuche hierüber liegen bis jetzt nicht vor, doch zeigen schon die wenigen, die ausgeführt wurden, dass ein deformirter Krystall immer so weiter wächst, wie es der Orientirung der einzelnen Theile entspricht, so dass eine stetig gekrümmte Fläche beim Weiterwachsen sich parallel bleibt und wenn die Auslöschungsrichtungen auf einem Durchschnitt etwa tangential lagen, dies auch bei den neuangelagerten Schichten der Fall ist. Man kann dies z. B. sehen, wenn man ein gebogenes Stäbchen von Steinsalz, einen gebogenen Krystall von salpetersaurem Ammoniak etc. weiter wachsen lässt. Wie später bei Besprechung der Trichitenbildung noch näher beschrieben werden soll, treten allerdings bei Verdickung sehr dünner gebogener Krystalle kräftige innere Span-

nungen auf, die schließlich zu einer Zertrümmerung des Krystalls führen, und möglicherweise wächst ein Krystall, welcher nicht dauernd, sondern nur elastisch deformirt ist, an den gestreckten Stellen mit anderer Geschwindigkeit weiter als an den gestauchten, doch blieben dahingerichtete Versuche bis jetzt ohne Ergebnis.

Frankenheim glaubt, manche in der Natur vorkommende Biegungen im Krystall auf Kräfte zurückführen zu können, welche der Bildung des Krystalls störend einwirkten und das Resultat der Krystallisationskraft modificirten.

»Zu diesen gehört vor allen die Schwere. Die von den Wänden des Gefäßes oder der Oberfläche einer Flüssigkeit in das Innere hineinwachsenden Krystalle werden, wie jeder andere Körper von gleicher Länge und Gestalt, oft deutlich gekrümmt. Aber während diese Krümmung bei nicht krystallisirten Körpern aufhört, wenn sie in eine andere Lage gebracht werden, wird die Krümmung des, während sie stattfindet, fortwachsenden Krystalls zum Theil bleibend und dieser behält dadurch in jeder Lage, in der er sich befinden mag, eine Störung seines Gefüges bei, die sich sowohl auf die Oberfläche, als auf die Spaltungsrichtungen erstreckt.

»Wie die Schwere wirkt die Flächenanziehung auf die Gestalt des Krystalls, wenn sich dieser an die freie Oberfläche der Flüssigkeit oder des Gefäßes anlegt. Eine kleine Tafel, ein Stab krümmen sich nach der Gestalt der Oberfläche, die sie berühren. Es legen sich in gewissen Fällen Krystalle vom Glimmer unter Umständen an, die keinen Zweifel darüber lassen, dass hier eine stetige Berührung stattfindet. Aber der Glimmer ist uneben, also muss auch die Krystallplatte sich krümmen, ohne ihre Stetigkeit zu verlieren.

»Auch die Bewegung der Flüssigkeit, in der die Krystalle fortwachsen, muss, wenn sie dauernd ist, eine Krümmung der Krystalle hervorbringen.«

Letzteres geschieht namentlich bei elektrolytischer Ausscheidung von Metallen.

d) Unregelmässige Formen.

Wird ein kugelförmig zugeschliffenes Stück eines Krystalls in eine Lösung, in der es weiter wachsen kann, eingehängt, so ergänzt es sich, wie eben besprochen, zu einer von mehr oder minder zahlreichen ebenen Flächen begrenzten Form, indem an einzelnen Stellen stärkeres Wachsthum eintritt, als an anderen. Da nun die Vertheilung der Wachsthumsgeschwindigkeiten an der Kugeloberfläche nur durch die Natur des Krystalls und die Beschaffenheit der Lösung bedingt ist, so sollte man

erwarten, dass stets das gleiche Gebilde resultire, wie auch die Kugel in die Lösung eingehängt werden mag. Dem ist indessen nicht so, im Allgemeinen beobachtet man stets ein stärkeres Wachsthum an der unteren Seite der Kugel und somit die Entstehung einseitiger Gebilde. In noch höherem Maße ist dies der Fall, wenn die Krystallkugel nicht eingehängt, sondern auf den Boden einer mit der Lösung gefüllten Krystallisirschale eingelegt wird. Um ganz vollkommene Formen zu erzielen, muss der Krystall immer von Zeit zu Zeit gewendet werden, damit sich die Ungleichheiten des Wachsthums wieder ausgleichen.

Hierauf hat bereits Lavalle (1853) aufmerksam gemacht. Ein auf dem Boden einer Krystallisirschale liegender Krystall entwickelt sich nach seinen Beobachtungen besonders an der Unterfläche stark und ebenso erreicht die dieser parallele obere Fläche große Ausdehnung, der Krystall wächst also insbesondere an den Seitenflächen.

Die Ursache dieses ungleichmäßigen Wachsthums ist in Concentrationsdifferenzen der Lösung in der Nähe des Krystalls zu suchen. Da der Wachsthumsprocess eben darin besteht, dass sich ein Theil der festen gelösten Substanz ausscheidet und an den Krystall anlagert, so wird ein entsprechender Theil des Lösungsmittels frei und verdünnt die Lösung rings um den Krystall, erzeugt einen »Hof«, welche Wirkung noch dadurch verstärkt wird, dass der Krystallisationsprocess gewöhnlich mit der Entbindung von Wärme verbunden ist. Die minder concentrirte (nicht zu verwechseln mit »untersättigte«) und erwärmte Lösung in der Nähe des Krystalls zieht sich nun in Folge ihres geringeren spezifischen Gewichts in die Höhe und wird durch unten zutretende concentrirtere und kältere ersetzt. Es bildet sich also in der Nähe eines wachsenden Krystalls in der Flüssigkeit eine Strömung aus derart, dass von der unteren Seite dem Krystall Lösung zuströmt und, nachdem sie einen Theil ihres Ueberschusses an krystallisirbarer Materie an den Krystall abgegeben hat, oben wieder abströmt, wodurch das verstärkte Wachsthum an der Unterseite leicht erklärlich wird. Von der Existenz dieser Strömungen kann man sich leicht überzeugen, wenn man z. B. in einem Reagenzgläschen Kupfervitriol in Wasser durch Erhitzen auflöst und die beim Abkühlen eintretende Krystallisation nach Einwerfen eines Krystallsplitterchens beobachtet. Man sieht von den am Boden wachsenden Krystallen sehr deutliche kräftige Schlieren in der Flüssigkeit aufsteigen und sich oben ausbreiten (Fig. 142). (O. L. 1877.)


Fig. 142.

Frankenheim (1860) erkannte bereits klar, dass solche Ström[illegible]ge von Einfluss sind, wie aus folgender Stelle hervorgeht: »An den S[illegible]ellen wo der Krystall sich bildet, scheidet sich natürlich alles übers[illegible]üssige Salz aus und kann nur allmählich durch Diffusion von den bena[illegible]barten

Schichten ersetzt werden. Die in der Nähe des Krystalls befindliche Flüssigkeit ist daher ärmer an Salz und spezifisch leichter als die entferntere, bei welcher die Uebersättigung noch ungestört ist. — Man ist also nicht genöthigt, diese Ungleichheit in der Dichtigkeit der Lösung mit Jamin für das Produkt einer unmittelbaren Wirkung des Krystalls auf entfernte Körper zu halten.«

Sehr gut kann man ferner die Strömungen bei jeder beliebigen, einigermaßen leicht krystallisirenden Substanz unter dem Mikroskop beobachten, wenn man der Lösung irgend ein feines Pulver zusetzt oder darin einen feinkörnigen Niederschlag erzeugt. An der Bewegung der festen Partikelchen kann man an allen Stellen der Flüssigkeit die Strömung leicht übersehen. Senkt man den Tubus durch Drehen der Mikrometerschraube so weit, dass die unterste Schicht der Lösung deutlich wird, so sieht man die Partikelchen von allen Seiten her dem Krystall zuströmen, hebt man aber den Tubus bis zur scharfen Einstellung der obersten Schicht, so strömen in gleicher Weise die Partikelchen allenthalben von dem Krystall fort. Die Lösung strömt also unten dem wachsenden Krystall zu, bewegt sich an seinen Seitenflächen unter Abgabe eines Theiles ihres Gehaltes an festem Stoffe empor und breitet sich dann in den oberen Schichten wieder aus. Versieht man das Mikroskop gleichzeitig mit einem Schlierenapparat, so kann man sehr schön die Differenz des Brechungsexponenten der verdünnten Lösung in der Nähe des Krystalls von dem der übrigen Lösung erkennen. Die »Höfe« treten als lichte, nach außen verwaschene Ränder um die Krystalle klar aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, und wenn man etwa durch Verschieben des Deckglases die Flüssigkeit in einseitige Bewegung bringt, so erkennt man deutlich, wie die lichte Masse um die Krystalle entsprechend verschoben wird und zuweilen lange Schlieren bildend im Sinne der Flüssigkeitsströmung sich vom Krystall entfernt.

Bei Substanzen, welche starke Uebersättigung gestatten, kann man diese Höfe auch schon ohne Schlierenapparat direkt bei Anwendung schiefer Beleuchtung sehen, bei farbigen außerdem an der Aenderung der Färbung.

Löst man z. B. übermangansaures Kali in Wasser, dampft die Lösung auf dem Objektträger unter Deckglas stark ein und kühlt alsdann rasch ab, so sieht man die entstehenden Krystalle von einem helleren, mehr röthlichen Hofe umgeben, was nur daher rühren kann, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Krystalle weniger concentrirt ist; denn bekanntlich lässt die stark concentrirte Lösung des Salzes fast nur noch die blauen Strahlen durch, die verdünnte dagegen auch die rothen. Noch auffallender zeigt sich die Verschiedenheit der Färbung bei doppeltchromsaurem Kali, welches aus heiß gesättigter wässriger Lösung beim Abkühlen

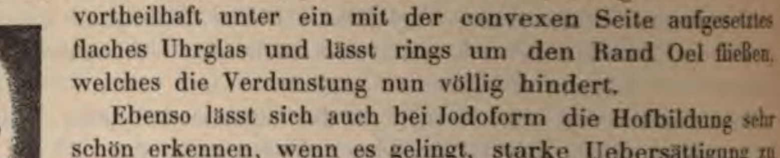
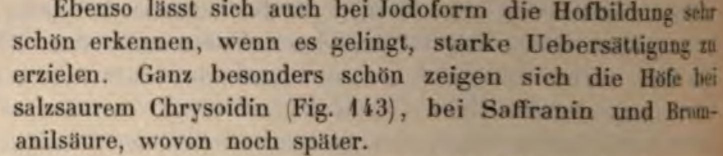
auskrystallisirt. Man sieht die wachsenden Krystalle von einem ziemlich breiten hellen Hofe umgeben. Um nicht durch das rasche Verdunsten der Lösung an der Beobachtung gehindert zu werden, bringt man dieselbe  vortheilhaft unter ein mit der convexen Seite aufgesetztes flaches Uhrglas und lässt rings um den Rand Oel fließen, welches die Verdunstung nun völlig hindert.


Fig. 143.


Ebenso lässt sich auch bei Jodoform die Hofbildung sehr schön erkennen, wenn es gelingt, starke Uebersättigung zu erzielen. Ganz besonders schön zeigen sich die Höfe bei salzsaurem Chrysoidin (Fig. 143), bei Saffranin und Brom-anilsäure, wovon noch später.

Die Folge der Concentrationsstörungen beim Wachsthum der Krystalle ist auch eine Verschiedenheit der Concentration einer Krystalle abscheidenden Lösung in den höheren und tieferen Schichten, insofern die oberen Schichten bei keiner Substanz den gleichen Sättigungsgrad zeigen, wie die unteren. v. Foullon, dessen Arbeit über chlorsaures Natron ich diese Bemerkung entnehme, fügt weiter hinzu: »Es ist hier nicht von den geringen Unterschieden der Dichte die Rede, die durch Druck in den wenige Centimeter hohen Schichten bewirkt werden. Auf die manchmal ziemlich bedeutende Differenz im Sättigungsgrade solcher tagelang ruhig stehender Lösungen wurde ich von Herrn Bergrath von Hauer aufmerksam gemacht, der leider von seinen so außerordentlich reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der »Krystallzucht« (der Ausdruck möge der Kürze halber entschuldigt werden) so wenig publicirte. Bei meiner nahezu dreijährigen Beschäftigung auf gleichem Gebiete habe ich diese Thatsache bestätigt gefunden. Sie findet ihre Erklärung wahrscheinlich in Temperaturverschiedenheiten und darin, dass an der Oberfläche durch die Verdunstung eine Uebersättigung eintritt, die auch durch Bildung von Kryställchen und Häuten angezeigt wird. Diese Uebersättigung wird weder durch die Bildung der genannten Ausscheidungen (durch die wohl eine sehr kurz andauernde Untersättigung eintreten mag), noch durch Diffusion gänzlich behoben und die schwereren, übersättigten Schichten sinken zu Boden. Thatsächlich werden Krystalle, die nach ihrer größten Ausdehnung vertikal in gesättigten Lösungen aufgehängt werden, bald birnförmig, unten in der übersättigten Lösung wachsen sie rascher an, oben langsamer, ja lösen sich sogar auf. Hängt man solche Krystalle mit der ausgesprochenen Längsrichtung horizontal ein, so macht man namentlich bei sehr leicht löslichen Substanzen die überraschende Entdeckung, dass sie öfter aus der noch so eng geknüpften Schlinge entschlüpfen, eine Erscheinung, die lediglich durch partielle Lösung in höheren Schichten. Störung des Gleichgewichtes, Umkippen in geneigte und später nahe vertikale Lage, birnförmiges Anwachsen unten, Lösen in den obe

Theilen und Verringerung des Querschnittes, wodurch das Entschlüpfen möglich wird, bedingt ist. Eine hiermit in scheinbarem Widerspruche stehende Beobachtung führt Klocke an (Ueber die Aetzfiguren der Alaune, Zeitschrift für Krystallographie etc., Bd. II. 1878, pag. 127 u. f.). Er theilt aber gleichzeitig mit, dass selbst beim Erwärmen der Lösung ein Zusammenhang zwischen der Lage des Krystalles und dem Auftreten von Aetzfiguren nicht stattfindet. Bei diesen Versuchen herrschten übrigens auch andere Verhältnisse. Die Thatsache steht jedoch im Einklange mit anderen, die Klocke in seinen bekannten Arbeiten über Alaun bekannt giebt.«

Die Methoden zur Züchtung großer, vollkommener Krystalle suchen in Consequenz dieser Thatsache den wachsenden Krystall der Einwirkung der oberen Schichten der Lösung zu entziehen.

So äußert sich z. B. H. Kopp (1855), dessen reiche Erfahrungen auf dem Gebiete der Krystallisation bekannt sind, in folgenden Worten: »Um sehr große Krystalle zu ziehen, ist es vortheilhaft, einen ganz kleinen, möglichst regelmäßig ausgebildeten Krystall symmetrisch mit etwas Wachs an eine Glasröhre von einigen Millimeter Durchmesser zu befestigen und ihn so in die unterste Schichte einer gesättigten Lösung zu hängen, die man nur, wenn die Temperatur rasch steigt, von Neuem sättigt. .... Die Glasröhre dient später zum Aufheben.«

Wulff (1880) bringt auseinandergezerrtes Werg oder Glaswolle in das Krystallisationsgefäß, damit nicht die Krystalle am Boden ausschließlich entstehen, sondern sich auch frei ausbilden können und nicht gestört werden durch von der Oberfläche herabfallende.

v. Hauer zieht es vor, die Krystalle direkt auf den Boden der Gefäße zu legen: »Nach zahlreichen Versuchen mit mehreren hunderten verschiedener krystallisirbarer Körper ergab sich ganz unverkennbar, dass die einzig rationelle, stets zum Ziele führende Methode, um isolirte, nicht gar zu kleine, wohlausgebildete Krystalle zu erhalten, welche durch fortgesetztes Wachsenlassen geeignet sind, zu größeren Dimensionen sich heranzubilden, mir die vor langer Zeit von Leblanc angegebene ist, nämlich den Erstlingskrystallisationsprocess durch freiwilliges Verdunstenlassen der entsprechenden Lösungen einzuleiten. Man bereitet zu diesem Behufe gesättigte Lösungen, vermengt sie mit einer kleinen Menge Wasser, damit sie nicht in allernächster Zeit Krystalle absetzen, und überlässt sie nun in flachen Schalen mit ebenem Boden der vollständigsten Ruhe. Von entscheidendem Einflusse bezüglich der Größe, welche die hierbei entstehenden Erstlingskrystalle binnen einer gewissen Zeit erreichen, ist das Volum der angewandten Lösungen. . . .

»In allen Lösungen entstehen, wenn sie derart einer ungestörten Ruhe überlassen sind, Uebersättigungzustände, die außerordentlich be-

günstigend bei dem Beginn des Krystallisationsprocesses einwirken. Es geht dies unzweifelhaft daraus hervor, dass man in keiner Darstellungsart so schön ausgebildete, flächenreiche, und namentlich auch so durchsichtige Krystalle erhält wie in dieser Weise. Neben mehreren Krystallaggregaten findet man fast ausnahmslos auch einige isolirte Individuen, welche das gewünschte Objekt für weiteres Aufziehen bilden. Was die Größe solcher Erstlingskrystalle anbelangt, so ist es sehr bemerkenswerth, welche Dimensionen selbst Krystalle sehr schwer löslicher Substanzen während der Procedur dieses ersten Anschusses erlangen können. Ja gerade für schwerlösliche Körper ist es die einzige Möglichkeit, isolirte Individuen zu erhalten in einer Größe, welche die Handhabung für weitere Krystallzucht gestattet.

»Wohl entstehen beim Erkaltenlassen heiß gesättigter Lösungen von leicht löslichen Verbindungen, mithin in gleich kurzer Zeit, sehr voluminöse, und bei richtigem Treffen des Concentrationspunktes der Lösungen auch häufig isolirte Krystalle. Aber in der Regel sind sie mit Constructionsfehlern behaftet, was sich bei ihrem Weiterwachsen erst zeigt und noch seltener besitzen sie den der Substanz möglichen Grad von Durchsichtigkeit.«

Wie man hieraus ersieht, betrachtet v. Hauer außer der Lage des Krystalles in der untersten Schicht der Lösung auch vollkommenste Ruhe der Lösung als Bedingung zur Erzielung guter Krystalle, wie noch deutlicher aus folgender Stelle hervorgeht: »Wer irgend mit vielen Lösungen gleichzeitig arbeitet, wo das in Vergessenheitgerathen einer oder der andern leicht vorkommt, wie auch, dass ihre Reinheitszustände nicht durchweg genau bekannt sind, wird zuweilen Ueberraschungen frappantester Art bezüglich entstandener Krystallprodukte erfahren. Andererseits macht es für den Darsteller einen fast deprimirenden Eindruck, solche »Zufallskrystalle« zu finden, wie sie, wie dies öfter vorkommt, in guter Ausbildung alles übertreffen, was durch die sorgsamste Pflege an derselben Substanz erreicht wurde. . . . .«

In ähnlicher Weise sprechen sich auch andere Autoren aus und bis in die neueste Zeit hat man wohl allgemein möglichste Ruhe als Grundbedingung der normalen Krystallisation betrachtet.

In direktem Gegensatze hierzu stehen nun die Versuchserge[illegible] von L. Wulff (1885), welche aber zugleich einen schönen Beweis [illegible] liefern, dass wirklich nur die Concentrationsdifferenzen der Lösung [illegible] Ursache der Unvollkommenheiten der Form der Krystalle sind. W[illegible] wurde zu diesen Versuchen veranlaßt durch Betrachtungen, welche [illegible] von der Existenz von Concentrationsdifferenzen in der Nähe der Kr[illegible] ihren Ausgang nehmen. Sind wirklich solche Unterschie[illegible] schaffenheit der Lösung die Ursache der Unvollkommen[illegible]

stalle, so müssen diese verschwinden, wenn die Lösung fortdauernd hinreichend kräftig durchgerührt wird oder wenn die Krystalle selbst in der Lösung in fortdauerndes Rollen gesetzt werden. Freilich wäre es möglich, dass ein Krystall ähnlich wie ein Magnet die sich ansetzenden Partikelchen aus größerer Entfernung an sich heranzieht, wie es ältere Theorien angenommen haben, und dann müsste in der That trotz der Beseitigung der Concentrationsdifferenzen an verschiedenen Stellen des Krystalls die Ausbildung desselben wesentlich gestört werden, da eben durch die Bewegung die auf den Krystall zuströmenden Partikelchen von ihrem normalen Wege abgelenkt und somit die Auflagerung der neuen Schichten erheblich gestört werden muss. Da nun aber nach den vorliegenden Versuchen eine Fernewirkung der Krystalle niemals beobachtet wurde, ja sogar durch direkte Versuche als nicht vorhanden nachgewiesen wurde, so sind Störungen nicht zu befürchten und es lässt sich erwarten, dass Bewegung der Lösung oder der Krystalle die Ausbildung der letzteren begünstigt, sobald nur die Bewegung nicht etwa durch Begünstigung der Verdunstung oder durch Ausgleichung schon vorhandener Concentrationsdifferenzen die Geschwindigkeit des Krystallwachsthums erhöht.

Bei allen Beobachtungen, die bis jetzt eine Störung des Krystallwachsthums durch Rühren der Lösung ergaben, war letzteres nicht ausgeschlossen, diese Beobachtungen sind also nicht beweisend und es sind neue Versuche anzustellen, bei welchen dafür gesorgt wird, dass sowohl in der ruhenden, wie auch in der bewegten Lösung die Geschwindigkeit des Krystallwachsthums dieselbe ist. Nur in diesem Falle sind die Beobachtungen wirklich vergleichbar und führen zu einem klaren Ergebnis.

Es würde zu weit führen, hier alle die von Wulff angewandten Methoden und Vorrichtungen zur Ausführung der Versuche zu beschreiben, zumal da die ausgeführten Apparate im Wesentlichen den Zweck verfolgen, die Versuchsergebnisse im Großen bei der technischen Darstellung krystallisirter Präparate im Fabrikbetriebe zu verwerthen. Ich beschränke mich auf die wörtliche Wiedergabe eines möglichst einfachen Versuchs, der mit geringen Hülfsmitteln leicht wiederholt werden kann, nämlich der Herstellung großer, ringsum gut ausgebildeter Zuckerkrystalle in kurzer Zeit in einem gewöhnlichen Glaskolben.

»Man kocht einen Zuckersaft ein, so dass eine kleine Probe im Reagenzglas etwa bei 50° anfängt Krystalle abzuscheiden, wenn man sie rasch abkühlt, und lässt sie bis nahe zu 60° abkühlen. Im Kolben erwärmt man die Krystalle, die weiterwachsen sollen, langsam auch auf 60°—70° und gießt die heiße Lösung über. Damit die Lösung nicht zu rasch abkühlt, umwickelt man den Kolben anfangs mit warmem Tuch

und beginnt hierauf den Kolben langsam zu drehen. Es genügen 1—2 Drehungen in der Minute und kann man nach einiger Zeit das Tuch abnehmen und den Kolben frei der Abkühlung überlassen und ihn am Schlusse noch durch Wasser kühlen. Auf diese Weise habe ich Kandisgrus durch mehrfaches Erneuern von heißer Lösung zu Krystallen von ansehnlichen Dimensionen weiter wachsen lassen.«

In ähnlicher Weise benutzte Wulff auch die Methode der Krystallisation in bewegter Flüssigkeit zur Wiederherstellung von Krystallen, welche im Laufe der Zeit durch hygroskopisches Wasser, Abreiben etc. oberflächlich corrodirt worden waren, wie dies bei Sammlungen krystallisirter Präparate häufig vorkommt.

»Meine Collektion von Zuckerkrystallen habe ich erst in diesem Frühjahr ganz revidiren müssen. Ich legte die großen Krystalle einzeln (kleine zu mehreren) in ein flaches Gefäß und brachte concentrirte Lösung von etwa 20° auf dieselben, bis sie eben bedeckt waren. Dann kühlte ich die Lösung ab, indem ich das Gefäß in kaltes Wasser hielt und langsam schüttelte, so daß die Krystalle sich kaum bewegten, während die Lösung langsam die Krystalle umspülte; in 10 bis 20 Minuten waren die Krystalle schon soweit ausgeheilt, dass sie sich glänzend abreiben ließen. Bei rissefreien Krystallen habe ich nur eine kalte, concentrirte Lösung angewandt und Alkohol oben aufgeschichtet, der allmählich in die Lösung hineindiffundirt, während das Gefäß langsam geschüttelt wird. So habe ich auch andere Krystalle, die ich beim Untersuchen lange in der Hand gehabt hatte und die dabei matt geworden waren, wieder aufpräparirt.«

Die störenden Concentrationsdifferenzen treten bei ruhenden Lösungen natürlich in um so geringerem Maße auf, je weniger die Substanz überhaupt löslich ist. Bei Lösungen, die überhaupt nur wenig feste Substanz enthalten, können daher (nach Lavalle, 1853) oft weit größere Krystalle erhalten werden als aus Lösungsmitteln, die die Substanz in reichlicherem Maße lösen, falls nur die Geschwindigkeit der Krystallisation hinreichend gering ist. Auf solche Weise erklärt man auch das Vorkommen der oft außerordentlich groß und vollkommen ausgebildeten Krystalle von Mineralien, deren Bildung wahrscheinlich Zeiträume beansprucht hat, die gegenüber den Bildungszeiten künstlicher Krystalle als ungeheuer groß bezeichnet werden können, was einer ungemein kleinen Wachsthumsgeschwindigkeit entspricht.

Dass selbst in sehr rasch bewegten Lösungen sehr vollkommene Krystalle sich bilden können, kann man leicht bei Anwendung des Mikroskops beobachten, ja die Herstellung von ringsum vollständig ausgebildeten Kryställchen, wie sie zur »Krystallanalyse« nöthig sind, ist oft nur in der Weise möglich, dass man die Lösung, bevor die Krystallisation

beendet ist, in lebhafte Bewegung versetzt, so dass die Kryställchen zum Rollen kommen. Am besten verfährt man in der Weise, dass man einen größeren Krystall in einem Tropfen des Lösungsmittels zu Pulver zerdrückt, ein flaches Uhrglas, die concave Seite nach oben, als Deckglas aufsetzt, erwärmt, bis die Krystallfragmente sich bis auf wenige aufgelöst haben und nun während der beim Abkühlen erfolgenden Ergänzung der Reste und Neubildung von Krystallen durch die auf den Rand des Uhrglases aufgelegten Zeigefinger letzteres in schaukelnde Bewegung bringt, so dass die Flüssigkeit beständig hin- und herströmt. (O. L. 1881.)

Ist die Bewegung der Flüssigkeit eine einseitige, d. h. ist die Strömung stets gegen dieselbe Stelle des Krystalles gerichtet, so muss entsprechend auch das Krystallwachsthum ein einseitiges werden, natürlich nur der äußeren Form, nicht der Struktur nach. Beobachtungen hierüber wurden ausgeführt von Krat (1882) speciell bei Stücken von Steinsalz. Auf der der Stromrichtung zugekehrten Seite der Krystalle bildeten sich treppenförmige Anwachsungen.

Den Ungleichmäßigkeiten der Concentration, insoweit sie durch die Strömungen der Flüssigkeit in Folge des verschiedenen Gewichtes der verschieden concentrirten Schichten bedingt werden, lässt sich, wie Frankenheim (1860) beobachtete, auch dadurch vorbeugen, dass man der Lösung durch geeignete Zusätze eine breiartige Consistenz giebt. Er vermuthet, dass aus diesem Grunde die in Porphyr ausgeschiedenen Krystalle ringsum sehr vollkommen und symmetrisch ausgebildet sind.

Wesentlich in Betracht kommen ferner auch diejenigen Strömungen der Flüssigkeit, welche durch Temperaturänderungen der Umgebung bedingt sind. Hierüber äußert sich v. Hauer (1877) in folgender Weise:

»Das Herabsinken der an der Oberfläche sich abkühlenden Flüssigkeitstheilchen und reciproke Aufsteigen der noch heißen verursacht continuirliche Strömungen, Bewegungen in der Flüssigkeit und diese sind es, die störend auf die regelmäßige Anlagerung der freiwerdenden fixen Theilchen an die im Aufbau befindlichen Krystalle wirken.

»Diese Beobachtungen finden ihre Bestätigung bei Betrachtung großer durchsichtiger Krystalle, die eine lange Zeit ihres Wachsthums erforderten. Man kann zonenweise an ihnen herablesen die Zeitperioden während ihres Wachsthums, innerhalb welcher beträchtlichere Schwankungen derselben stattgefunden hatten; die Zeitabschnitte somit, während welcher Ruhe in der Lösung geherrscht oder Bewegungen eintraten, hinterlassen deutliche Marken in der Construktion der verschiedenen Schichten des Krystallkörpers.«

e) Skelettbildung.

Höchst eigenartige Missbildungen der äußeren Form der Krystalle sind jene zierlichen Gebilde, welche von dem Mineralogen Werner als »regelmäßig baumförmige Gestalten« bezeichnet wurden, in neuerer Zeit aber gewöhnlich »Krystallskelette« oder »-Gerippe« und bei Metallen »gestrickte Formen« genannt werden.

Sehr bekannt sind die Krystallskelette des Eises, die sogenannten Schneesterne. Aehnliche Formen bildet, worauf Glaisher (1856) auf-

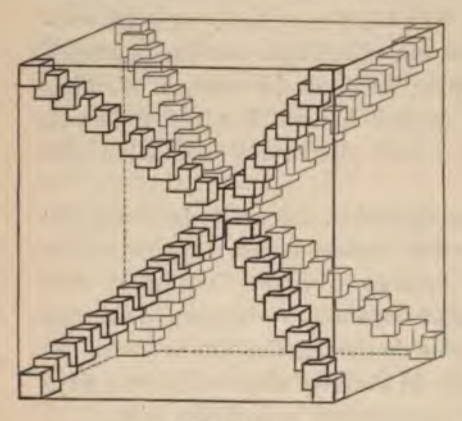


Fig. 144.



Fig. 145.

merksam macht, Kampher aus einer Auflösung in Weingeist, welcher etwas Ammoniak zugesetzt ist. Eine andere Substanz, welche auffallend leicht Skelette bildet, ja sogar aus reinen wässrigen Lösungen überhaupt nicht in Form gut ausgebildeter Krystalle erhalten werden kann, ist Salmiak.

Eine ausführliche Untersuchung der letzteren, sowie der der verwandten Chloride von Kalium und Natrium verdankt man A. Knop*). Diese Arbeit von Knop ist zugleich die erste, in welcher der Versuch gemacht wird, aus den beobachteten Thatsachen ein Gesetz zu abstrahiren.

Die Figuren 144 und 145 zeigen (nach Knop) die theoretischen Axenverzerrungen bei würfelförmigen Krystallen von Chlorkalium.

Obschon nun das Gesetz, welches die Skelettbildung beherrscht, wie alsbald gezeigt werden soll, ein sehr einfaches ist, so machte doch die Auffindung desselben ganz erhebliche Schwierigkeiten, hauptsächlich deshalb, weil die meisten Untersuchungen auf makroskopische Gebilde beschränkt blieben. So äußert sich Klocke (1871), der sich gleichfalls

*) Molekularconstitution und Wachsthum der Krystalle. Leipzig 1867.

mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigte: »Man kann sich jedoch nicht verhehlen, dass derartige Untersuchungen nicht allein mühsam, sondern auch äußerst langwierig sind, indem das Wachsthum selbst der künstlichen Krystalle, im Verhältnis zur Zeit unseres Experimentirens, doch ein recht langsames ist, und indem erst eine größere Zahl von unter verschiedenen Verhältnissen angestellten Beobachtungen zu irgend welchem Schlusse berechtigen kann.«

Bei meinen eigenen Versuchen über den Gegenstand suchte ich diese Schwierigkeit zu umgehen durch Anwendung der mikroskopischen Methode, und in der That gelang es, mit Leichtigkeit in kürzester Zeit zahllose Substanzen hinsichtlich der Skelettbildung ganz eingehend zu prüfen. Immerhin waren auch diese Untersuchungen nicht frei von Schwierigkeiten, die namentlich darin begründet waren, dass ich ähnlich wie Knop die Wachsthumsrichtungen zuerst als einzig durch die Struktur des Krystalls bedingt auffasste und manche vergebliche Versuche machte, diese und ähnliche unrichtige theoretische Vorstellungen durch Experimente zu beweisen. Es würde zu weit führen, alle angestellten Versuche hier näher zu beschreiben und ich gebe deshalb nur einige wenige Notizen, welche sich bereits in meiner ersten Abhandlung über Krystallwachsthum (1877) vorfinden und vollkommen genügen dürften, das herrschende Gesetz deutlich zur Anschauung zu bringen.

1) Salmiak. — Je rascher sich die Krystalle bilden, und je mehr man die Zähigkeit der Lösung vergrößert hat, um so zarter werden die Wachsthumsformen. Die Wachsthumsrichtungen sind im allgemeinsten Falle nach Knop's Bezeichnungsweise eine Combination der oktaedrischen (Verbindungslinien der gegenüberliegenden Oktaederecken) mit den trigonalen Axen (Verbindungslinien der gegenüberliegenden Ecken des Würfels). Häufig tritt indess nur oktaedrisches oder nur trigonales Wachsthum ein, ersteres namentlich bei der Ausscheidung aus wässriger Lösung, letzteres sehr schön bei der Krystallisation aus heiß mit Salmiak gesättigter roher Salzsäure. Kühlt man im letzten Falle hinreichend langsam ab, so erhält man sehr scharf ausgebildete Würfel. Sehr feine und zierliche Formen entstehen, wenn eine dünne Schicht mit Zuckersyrup verdickter Salmiaklösung auf einer reinen Glastafel ausgebreitet und der langsamen Verdunstung (über Schwefelsäure) überlassen wird. Die erhaltenen Präparate lassen sich auch aufbewahren, wenn man durch rasches starkes Erhitzen den letzten Rest von Wasser forttreibt und nun mit Canadabalsam ein Deckglas aufkittet.


Fig. 146.

2) Salpetersaures Ammoniak. — Die Fig. 146 zeigt die Ent-

wicklung eines Skeletts der regulären Modifikation von seinen ersten Anfängen; das entwickelte Skelett relativ verkleinert. Die Wachsthumsrichtungen sind ebenfalls eine Combination der oktaedrischen und trigonalen Axen.

3) Salpetersaurer Baryt. — Bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes ist es schwer, die reine wässrige Lösung rasch soweit abzukühlen oder zu verdampfen, dass die zur Entstehung der Wachsthumsformen nöthige Uebersättigung eintreten könnte. Es lässt sich dies indess leicht dadurch erreichen, dass man die Lösung durch Gummizusatz ziemlich stark verdickt und nun in dünner Schicht auf einem Objektträger unbedeckt verdampfen lässt. Die oktaedrischen Krystalle bilden sich alsdann zu sehr zierlichen oktaedrischen Krystallskeletten aus.

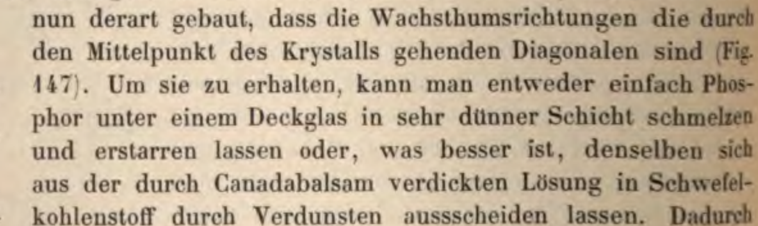
4) Chlorkalium. — Auch bei diesem Salze hält es schwer, die reine wässrige Lösung hinreichend zu übersättigen. Kühlt man heiß gesättigte Lösung rasch ab oder lässt sie rasch verdunsten oder fällt sie durch Alkohol, so erhält man immer nur regelmäßig ausgebildete Krystalle. Um Krystallskelette aus wässriger Lösung zu erhalten, muss man entweder äußerst dünne Schichten anwenden oder, was besser zum Ziele führt, die Zähigkeit durch Zusatz von Gelatine, Wasserglas und dergleichen steigern.

5) Chlorsilber. — Gewöhnlich tritt diese Verbindung in Oktaedern auf und dementsprechend sind auch ihre Wachsthumsformen in der Regel oktaedrisch. Kleine Krystallskelette erhält man leicht bei raschem Verdunsten der Lösung in Ammoniak oder Kochsalzlösung*). Sehr schöne große und fast salmiakähnlich ausgebildete entstehen beim Erstarren der geschmolzenen Masse oder der Lösung in geschmolzenem Jodsilber. Es mag noch bemerkt werden, dass die auf die letztere Art erhaltenen Krystallskelette weit massiger sind, als die aus wässrigen Lösungen. Die Schwerlöslichkeit hat also einen ähnlichen Einfluss, wie die Viskosität, indem sie die Bildung zarterer Wachsthumsformen bewirkt.

6) Phosphor. — Bekanntlich krystallisirt die gewöhnliche gelbe Modifikation in regulären Rhombendodekaedern. Die Krystallskelette sind nun derart gebaut, dass die Wachsthumsrichtungen die durch den Mittelpunkt des Krystalls gehenden Diagonalen sind (Fig. 147). Um sie zu erhalten, kann man entweder einfach Phosphor unter einem Deckglas in sehr dünner Schicht schmelzen und erstarren lassen oder, was besser ist, denselben sich aus der durch Canadabalsam verdickten Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten aussscheiden lassen. Dadurch



Fig. 147.



*) Gewöhnlich zeigen diese wechselndes Wachsthum wie Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium.

werden einerseits die Wachsthumsformen weit zarter, andererseits wird das filzartige Durcheinanderwachsen derselben vermieden, welches bei Anwendung von reinem Phosphor die Beobachtung sehr stört.

7) Kupferchlorür. — Beim Abkühlen und Verdampfen der Lösung dieser Substanz in Salzsäure verlängern sich die Ecken der entstehenden Tetraeder zu oft ziemlich großen Wachsthumsästen, die sich wieder mit sekundären besetzen. Häufig tritt eine Gabelung dieser Aeste ein, derart, dass die neuen Zweige dem Tetraeder entsprechen, welches die Ecken des ersten abstumpft. Verlangsamt man das Wachsthum, so sieht man diese Flächen wirklich auftreten.

8) Kupferchlorid-Chlorammonium. — Dieses Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten der heiß gesättigten wässrigen Lösung eines Gemenges von Salmiak und Kupferchlorid in schönen tetragonalen Pyramiden. Setzt man indess der Lösung etwas Zuckersyrup zu und dampft in dünner Schicht ziemlich rasch ab, so erhält man ausgezeichnete Wachsthumsformen, um so zierlicher, je dickflüssiger die Lösung. Bei zu viel Zuckerzusatz und zu schneller Verdampfung entstehen indess nur sehr kleine Krystallskelette, und bei hinreichender Starrheit tritt überhaupt keine Krystallisation mehr ein.

9) Kampher. — Der Kampher krystallisirt bekanntlich rhomboedrisch, ist aber, wie Salmiak, selbst aus unverdickten Lösungen nur schwierig in guten Krystallen zu erhalten. Fast immer, namentlich beim Verdunsten der Lösung in Alkohol oder Benzol, erhält man sehr zierliche Skelette, deren Axen die Verbindungslinien der gegenüberliegenden Ecken des Rhomboeders sind (Fig. 148). Aus der geschmolzenen Masse erhält man bei der Abkühlung zunächst reguläre oktaedrische Krystallskelette, erst nach einiger Zeit rhomboedrische. (Vielleicht beruht dies auf einer Umwandlung des rhomboedrischen Kamphers in eine reguläre physikalisch isomere Modifikation.) Aeußerst zarte und zierliche Krystallskelette entstehen, wenn durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung die Löslichkeit verringert wird, wenn man also concentrirte Kampherlösung durch Wasser fällt. Dieselben werden aber wieder um so massiger, je langsamer die Ausfällung geschieht.



Fig. 148.

10) Kali- und Natronsalpeter. — Natron- und rhomboedrischer Kalisalpeter krystallisiren aus verdickten wässrigen Lösungen wie Kampher in regelmässigen sechsstrahligen Sternen.

11) Jod. — Diese Substanz hat große Neigung, regelmäßige Krystalle zu bilden, und es ist deshalb mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, schöne Krystallskelette derselben zu erhalten. Mit ziemlicher Sicherheit sind solche jedoch zu erlangen bei raschem Verdunsten von alkoholischer oder ätherischer Jodlösung. Die Form der Krystalle ist

eine rhombische Pyramide, und entsprechend sind die Wachsthumsrichtungen die Diagonalen der letzteren. Ganz ähnliches Wachsthum zeigt auch der rhombische Schwefel, aus verdunstender Lösung in Schwefelkohlenstoff (mit etwas Canadabalsam) krystallisirend.

12) Rhombischer Kali- und Ammoniaksalpeter. — Bei langsamem Wachsthum in wässriger Lösung entstehen nur regelmäßige Krystalle. Verdickt man dieselbe indess durch Zusatz von Glycerin oder Gummi, so erhält man sehr schöne Wachsthumsformen, wie sie Fig. 149 *B* von rhombischem Salpeter zeigt. Die des rhombischen salpetersauren



Fig. 149.

Ammoniaks sehen denselben äußerst ähnlich, wiewohl die Wachsthumsaxen krystallographisch durchaus andere sind. Für beide gilt wieder das Gesetz, dass die Stellen stärkster Zuschärfung auch die Stellen intensivsten Wachsthums sind. Es ist zu bemerken, dass man beim Salpeter zuweilen eine Aenderung des Krystallhabitus wahrnimmt, welche dann immer von einer entsprechenden Aenderung der Wachsthumsrichtungen begleitet ist.

13) Uebermangansaures Kali. — Es sind die Wachsthumsformen dieses Salzes, wofern sie in der richtigen Weise dargestellt werden, eines der zierlichsten Krystallisationspräparate, einerseits wegen ihrer ungemeinen Feinheit und Regelmäßigkeit, andererseits aus Ursache ihrer schönen Färbung. Aus reinen wässrigen Lösungen wird man sich vergebens bemühen, solche zu erhalten, da hieraus immer nur nahezu regelmäßige Krystalle auskrystallisiren. Sehr schön sind sie dagegen zu bekommen bei Verdickung der Lösung mit schwefelsaurer Magnesia. Man setze eben so viel zu, dass bei raschem Abdampfen in dünner Schicht nur übermangansaures Kali auskrystallisirt, das übrige aber eine zähe amorphe Masse bildet. Es nehmen dann diese Krystalle die Form von äußerst feinen Krystallskeletten an, von welchen Fig. 149 *A* eine kleine

Gruppe bei 300facher Vergrößerung darstellt. Durch Aufkitten eines Deckglases mit Canadabalsam lassen sich diese Präparate leicht haltbar machen.

14) Ferridcyankalium. — Die monosymmetrisch krystallisirende Verbindung scheidet sich beim Abdampfen oder Erkalten heiß gesättigter wässriger Lösung in nahezu regelrechten Krystallen aus; verdickt man dieselbe jedoch etwas durch Zusatz von Gummi, so erscheinen bald sehr eigenthümlich geformte Gebilde, und bei noch größerer Viskosität, namentlich bei Beschleunigung der Krystallisation durch Verdampfen einer dünnen Schicht, erhält man sehr schöne Wachsthumsformen.

15) Chlorsaures Kali. — Wie die vorige ist auch diese gleichfalls monosymmetrisch krystallisirende Verbindung aus reiner wässriger Lösung kaum anders als in ganz regelmäßigen Krystallen zu erhalten. Verdickt man indess letztere durch Gummizusatz, so wird bald das regelmäßige Wachsthum gestört, und man erhält Krystallskelette, wie sie Fig. 150 *D* darstellt. Man sieht, dass auch hier nach der Richtung der schärfsten Ecken das intensivste Wachsthum stattfindet.

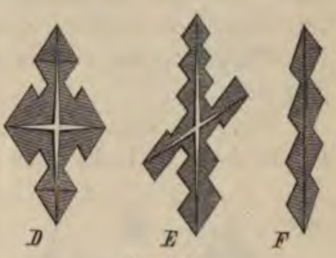


Fig. 150.

16) Eisenvitriol. — Es ist leicht, die etwas angesäuerte heiß gesättigte wässrige Lösung durch rasches Abkühlen zur Entstehung von Wachsthumsformen genügend zu übersättigen. Man sieht auch hier, wie bei den vorausgehenden Substanzen, bald die Ecken der sich anfänglich normal ausbildenden Krystalle unverhältnismäßig anwachsen, bis sie zu Hauptaxen eines Krystallskeletts werden, um welche sich nebenher sekundäre Aeste ansetzen, Fig. 150 *E*.

17) Kupfervitriol. — Wie bei dem eben beschriebenen lassen sich auch von diesem Salz Wachsthumsformen aus der durch rasches Eindampfen übersättigten Lösung erhalten, weit schöner und zierlicher indess bei Verringerung der Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol. Am einfachsten richtet man den Versuch derart ein, dass man etwas Kupfervitriollösung unter ein Uhrglas bringt und nun absoluten Alkohol rings um den Rand fließen lässt. Bei der allmählichen Mischung beider Flüssigkeiten entstehen dann Wachsthumsformen, wie sie Fig. 150 *F* zeigt. Man sieht daran sehr deutlich, dass das normale Wachsthum des Krystalls am stärksten überschritten ist an den Stellen stärkster Zuschärfung.

Das Resultat vorstehender Beobachtungen lässt sich in folgende Worte fassen:

»Ist eine Substanz in einer Flüssigkeit gelöst und scheidet sich in Folge der Entziehung des Lösungsmittels in Krystallen aus, so nehmen

diese eine um so unregelmäßigere Form an, je rascher ihre Bildung vor sich geht, je zäher die Lösung und je schwieriger die Substanz selbst löslich ist. Statt dass sich nämlich der Krystall wie bei normalem Wachsthum durch ebene Flächen begrenzt, die nirgends einspringende Winkel bilden, treten in diesem Falle die Ecken sehr bald weit über die übrige Masse hervor und zwar mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit. Weiter setzen sich an die hierdurch entstandenen Aeste sekundäre an, an diese wieder tertiäre u. s. f., so dass nun der Krystall entweder nur von krummen Flächen begrenzt wird oder von solchen ebenen, welche auch einspringende Winkel bilden. Die Struktur bleibt hierbei durchaus regelmäßig; denn stellt man die Bedingungen des normalen Wachsthums her, so füllen sich die Lücken bald wieder aus, und es entsteht aus dem anfänglichen Krystallskelett ein vollkommen regelmäßiger Krystall, der sich höchstens durch zufällig übrig gebliebene Höhlungen (Flüssigkeitseinschlüsse) von einem normal gewachsenen unterscheidet.«

Einige typische Fälle sind in den folgenden Figuren zusammengestellt.

Fig. 151 zeigt die Wachsthumsformen eines Oktaeders (z. B. von Platinsalmiak). Links oben ist neben jede Figur die Ansicht des normal gewachsenen Krystalls in gleicher Stellung verkleinert wiedergegeben. In Fig. *a* liegt das Oktaeder auf einer Würfelfläche, in *b* auf einer Dodekaederfläche, in *c* auf einer Oktaederfläche.

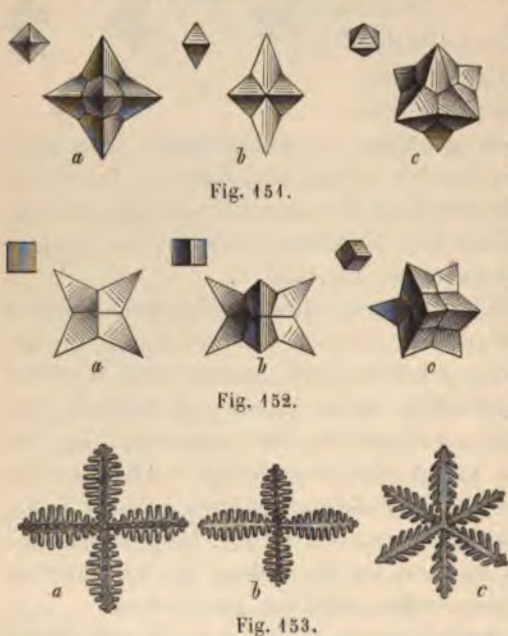


Fig. 151.

Fig. 152.

Fig. 153.

Die Figuren 152 *a*, *b*, *c* zeigen entsprechend die Verzerrungen eines Würfels, etwa von Salmiak, aus nickel- oder eisenhaltiger Salzsäure und zwar liegt der Würfel *a* auf einer Würfelfläche, *b* auf einer Dodekaederfläche und *c* auf einer Oktaederfläche.

Die Fig. 153 zeigt ein weiter entwickeltes oktaedrisches Krystallskelett (Salmiak, regulärer Kampher) und zwar *a* auf einer Würfelfläche, *b* auf einer Dodekaederfläche, *c* auf einer Oktaederfläche.

Die Fig. 154 stellt ein trigonales Skelett (Chlornatrium in Gummi-

lösung) dar und zwar *a* auf einer Würfelfläche, *b* auf einer Dodekaederfläche liegend.

Die Figuren 155 *a*, *b*, *c* stellen drei verschiedene Entwicklungsstufen der Verzerrungen einer hexagonalen Tafel dar, die letztere relativ verkleinert.



Fig. 154.

Solche Figuren erhält man z. B. bei der Krystallisation von Jodoform. Ist die Lösung hinreichend concentrirt und die Schicht nicht allzu dünn, so kann man, wie in der Figur angedeutet ist, deutlich eine Verschiedenheit der Färbung der Lösung in der Nähe der Krystalle und in einiger Entfernung davon beobachten, in der Nähe ist dieselbe entschieden blasser, also weniger concentrirt, weniger übersättigt.

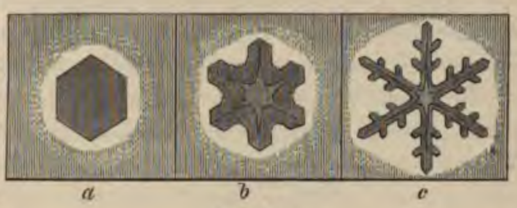


Fig. 155.

Versuchen wir nun eine Erklärung der Beobachtungen.

Seitdem Newton die Bewegung der Himmelskörper auf die Wirkung einer in die Ferne wirkenden Gravitationskraft zurückgeführt hat, suchte man in Physik und Chemie alles, was sich nicht erklären ließ, ebenfalls auf ähnliche Kräfte zurückzuführen.

So erscheint es denn auch nicht merkwürdig, wenn die ersten Erklärungsversuche der Skelettbildung ebenfalls auf die Annahme einer vom Krystall ausgehenden Fernewirkung sich gründeten und geradezu das Krystallwachsthum in Parallele stellten mit der hypothetischen Entstehung der Himmelskörper nach der Kant'schen Nebelhypothese. Indess die nähere Prüfung der Erscheinungen sprach wenig zu Gunsten einer solchen Auffassungsweise, im Gegentheil darf man sie wohl als definitiv widerlegt ansehen, wennschon noch manche Mineralogen, insbesondere nach den der neueren Zeit angehörenden Untersuchungen von Vogelsang, daran festhalten. Schon Lavoisier hat (nach Frankenheim) einer unrichtigen Angabe von Beaumé gegenüber den Satz vertreten, dass das Wachsthum der Krystalle nur auf der Wirkung von Kräften beruhen könne, die nicht auf merkliche Entfernung wirken.

Ehrenberg (1835) versuchte später durch direkte mikroskopische Versuche über die Existenz einer Fernewirkung Aufklärung zu erhalten, wie aus folgender Stelle einer seiner Abhandlungen hervorgeht:

»Es ist zuerst auffallend beim Beobachten der ersten Krystallbildung im Mikroskop bei 300—800maliger Diametervergrößerung, eine überaus

große Thätigkeit am Krystalle zu erblicken, ohne irgend eine Strömung in der Flüssigkeit zu erkennen. Es entsteht plötzlich ein fester, wegen geringerer Durchsichtigkeit erkennbarer Punkt in der durchsichtigen Flüssigkeit, welcher mit erstaunenswerther Geschwindigkeit*) wächst, und alles ladet ein, sich vorzustellen, dass hier die vorher im Wasser locker zerstreuten und suspendirten Theile, welche ihn bilden, und die man sogar absichtlich erst auflöste und sichtlich zerrinnen ließ, sich concentriren, verdichten. Diese Concentrirung setzt eine Bewegung voraus und man ist geneigt, eine atomistische Anhäufung so anzunehmen, dass dieselbe bis zum Rande des Krystalls hin an Dichtigkeit zunehme, und dass irgend eine positive Kraft am Krystall selbst sie plötzlich binde. Bei dieser Vorstellungsart ist es durchaus auffallend, dass man nie in der Nähe des Krystalls eine Bewegung oder Trübung erkennt. Die Ränder des rasch wachsenden Krystalls sind immer durchaus scharf zu erkennen, und um den Krystall ist Ruhe und Klarheit. Um diesen sonderbaren Verhältnissen näher zu kommen, versuchte ich oft auch stark gefärbte Krystalle zu beobachten. Ich löste in klarem destillirten Wasser oft saures chromsaures Kali und Kupfervitriol auf, welche beide sehr intensiv gefärbte, dem Krystalle selbst inhärirende und unter dem Mikroskope bei durchgehendem Lichte sichtbare Farben führen. Bei beiden ist ebenso wenig eine durch Concentration der farbigen Partikeln sichtbare Strömung oder trübende Anhäufung um den Krystall zu erkennen, während derselbe mit erstaunenswerther Schnelligkeit bei ganz klaren Umrissen wächst. Man wird versucht, hier an der Richtigkeit der atomistischen Erklärungsweise zu zweifeln. Ich versuchte auch durch Aufblasen von sehr feinem Staube auf die krystallisirende Flüssigkeit die Strömungen zu beobachten; allein nur beim letzten Verdunsten erfolgten sie aus anderen als den gesuchten, naheliegenden Gründen. Da, wo alles Krystallisirbare einer Flüssigkeit sich auf einen Krystall wirft und noch vor Verdunstung der ganzen Flüssigkeitsmasse abscheidet, ist eine Concentration der Partikeln theoretisch nothwendig; wie sie aber ohne sichtliche Bewegung und ohne einen Hof um den anfangenden Krystall zu bilden möglich sei, habe ich mir nicht deutlich machen können.

»Man hat sich wohl die Bildungen von Materien-Anhäufungen im Weltraume oft so gedacht, dass erst eine neblige Stelle entstehe, deren Materie sich in der Mitte allmählich verdichte, dann einen Kern mit einem Hofe bilde, und endlich wohl einen selbständigen, scharf umschriebenen Weltkörper darstelle, und hat so die verschiedenen derartigen

---

*) Das Mikroskop vergrößert bekanntlich nicht nur Längen, sondern auch lineare Geschwindigkeiten. (O. L.)

Collodionschichte hindurch statt. Beobachtet man einen mit Collodion überzogenen Alaunkrystall, der in eine Alaunlösung gelegt wurde, welche für eine um einige Grade höhere Temperatur als die der Luft gesättigt wurde, so sieht man an einzelnen Stellen, wo die Collodionschichte offenbar den Krystallkern nicht vollständig deckt, namentlich an den Kanten, einzelne kleine Kryställchen sich anlegen. Diese wachsen und bilden Stäbe längs den Kanten des Kernkrystalls; von diesen Stäben aus überwächst der ganze Krystall und es bildet sich allmählich eine vollständige durchsichtige Hülle.«

Zu ähnlichen Resultaten kam auch Sénarmont (1856).

Wenn nun nichtsdestoweniger sich die Hypothese von der Fernewirkung der Krystallisationskraft erhielt und selbst in neuerer Zeit noch in Vogelsang, Behrens u. a. viele Anhänger fand, so beruht dies darauf, dass in manchen Fällen sich thatsächlich eine Bewegung kleiner, in der Lösung schwebender Theilchen gegen wachsende Krystalle hin beobachten ließ. Nach dem, was im vorhergehenden Paragraphen über die Strömungen der Flüssigkeit in der Nähe eines wachsenden Krystalls gesagt wurde, erscheint aber eine solche Wanderung von suspendirten Körnchen gegen den Krystall hin als etwas durchaus nicht merkwürdiges.

Merkwürdig war nun aber, dass diese Partikelchen in den in Betracht kommenden Fällen nicht wieder von dem Krystall in einer höher liegenden Flüssigkeitsschichte abströmten, sondern im Gegentheil verschwanden, so wie sie dicht an die Oberfläche kamen, so dass es wirklich den Anschein hatte, als seien sie die Bausteine, aus denen der Krystall sich aufbaue. Wir werden später bei Besprechung der Globuliten (in dem Capitel über übersättigte Lösungen) sehen, dass dies keineswegs der Fall ist.

Für jetzt genüge die Bemerkung, dass alle diese später versuchten Nachweise der Existenz einer Fernewirkung wachsender Krystalle lediglich auf unrichtiger Auffassung beobachteter Thatsachen beruhen.

Nach alledem lässt sich behaupten, dass wir bis heute noch nicht die mindeste Einsicht in das Wesen des Krystallwachsthums erlangt haben, ja es erscheint sogar fraglich, ob wir jemals hierzu im Stande sein werden, denn »Begreifen« der Naturerscheinungen bedeutet nichts anderes, als dieselben durch kleine (uns ähnliche) Einzelwesen, Moleküle, hervorgebracht denken, deren Existenz bis jetzt eine sehr problematische ist.

Es kann nun aber sein, dass die Skelettbildung, um welche es sich hier allein handelt, nicht direkt eine Wirkung der Krystallisations[illegible] ist, dass sie vielmehr lediglich auf äußeren Einwirkungen be[illegible] wie die schon oben besprochene normale Ausbil[illegible] Folge der durch die Differenz des spezifische[illegible]

Schichten der Lösung hervorgebrachten Strömungen. Ich glaube in der That, dass eine derartige Auffassung sehr wohl möglich ist.

Ein Krystall, in eine gerade gesättigte Lösung der Substanz gebracht, kann nicht weiter wachsen, denn sonst würde die Lösung wieder verdünnt, und der Zuwachs aufs neue entfernt. Nothwendig zur Krystallbildung ist also zunächst, dass eine, wenn auch noch so geringe, Uebersättigung vorhanden sei. Denken wir uns nun in einem Punkte einer solchen übersättigten Lösung einen Krystall entstehend, so wird zweierlei eintreten: durch das Wachsthum des Krystalls wird die Concentration in der Nähe gestört und zwar verringert, durch die Diffusion der Substanz in der Lösung wieder hergestellt, vergrößert. Die Concentration in der Nähe des Krystalls ist also abhängig 1) von der Schnelligkeit des Wachsthums, 2) von der Stärke des Diffusionsstromes. Je größer erstere im Verhältnis zur letzteren, um so beträchtlicher wird auch die Störung der Concentration ausfallen. Welcher Art diese Störung ist, lässt sich nun leicht folgendermaßen erkennen. Nehmen wir zunächst den idealen Fall,

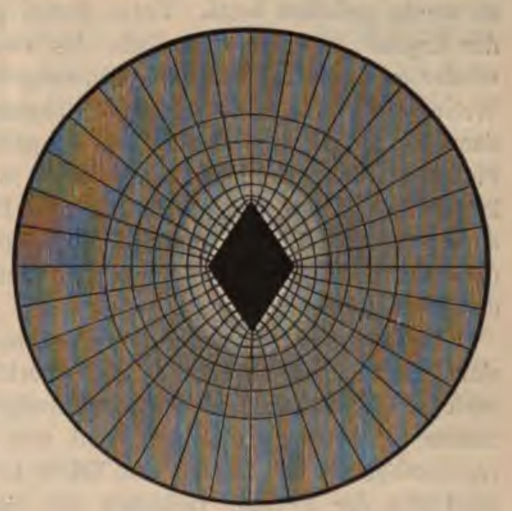


Fig. 156.

in welchem der Krystall nur substanzentziehend wirkt, ohne sich gleichzeitig zu vergrößern, und die Diffusion das Entzogene immer wieder ersetzt, dann ist offenbar die Krystalloberfläche eine Niveaufläche, denn längs ihr herrscht die Concentration der Sättigung. Eine Kugel in einiger Entfernung von dieser um den Mittelpunkt des Krystalls beschrieben ist ebenfalls eine Niveaufläche, denn auf ihr ist die Concentration nicht mehr merklich verschieden von der der Flüssigkeit fern vom Krystall. Offenbar müssen sich nun, da sich ja die Concentration stetig ändert, auch die zwischen beiden liegenden Niveauflächen stetig ändern, also Uebergangsformen zwischen der Form des Krystalls und der Kugel sein (Fig. 156), und, was namentlich wichtig, an den Stellen stärkster Zuschärfung müssen sie sich am dichtesten drängen, dort ist also das stärkste Gefälle der Concentration*), mithin der stärkste Diffusionsstrom und in Folge dessen das intensivste Wachsthumsbestreben.

*) Die Berechnung der Form der Concentrations-Niveauflächen um den Krystall, welche auf die Lösung der bekannten Differentialgleichung $\Delta^2 u = 0$ zurück-

Gehen wir nun von diesem idealen Falle über zu dem wirklich stattfindenden. Wir werden jedenfalls der Wirklichkeit sehr nahe kommen, wenn wir die näheren Umstände der Krystallisation im idealen Falle in sehr kurzen Intervallen in folgender Weise geändert denken. Nachdem der Krystall unter den gegebenen Umständen während des ersten Intervalls gewachsen, werde nun plötzlich sein Volum um das des Aufgenommenen vergrößert und zwar an jeder Stelle entsprechend der Menge der daselbst angelagerten Substanz. Ferner werde der Salzgehalt der Lösung um soviel vermindert, als die Diffusion in Wirklichkeit zu wenig geliefert hatte. Unter diesen geänderten Umständen wachse der Krystall nun bis zum Ende des zweiten Intervalls; aldann werde wieder seine Gestalt und die Concentration der Lösung in derselben Weise wie zu Ende des ersten Zeitabschnittes geändert u. s. f. Es ist dann klar, dass der Krystall am intensivsten wachsen muss nach den Stellen stärkster Zuschärfung und zwar mit beschleunigter Geschwindigkeit, da ja durch das Wachsthum die Zuschärfung der Ecken immer mehr zunimmt. Endlich muss die Beschleunigung eine abnehmende sein, denn durch die Abnahme der Concentration wird die Geschwindigkeit des Wachsthums verringert.

Es lässt sich selbst der Fall denken, dass die Concentration derart sinkt, dass der Krystall kaum mehr merklich weiter wächst; dann wird auch sein Wachsthum wieder regelmässiger werden, es wird die sogenannte »Ergänzung« eintreten, und wir werden deshalb bald überall regelmäßige scharfe Kanten und Ecken hervortreten sehen. Im Weiteren wird sich der Krystall verhalten wie ein unregelmäßiges Stück eines solchen, das dem langsamen Krystallisiren überlassen wurde, d. h. es werden sich allmählich immer mehr Lücken ausfüllen, bis schließlich die vollkommen regelmäßige Form erreicht ist. Hiermit ist also dargethan, dass ein Krystall bei hinreichender Schnelligkeit der Ausbildung und ungenügender Diffusion der Lösung sich mit abnehmend beschleunigter Geschwindigkeit am meisten nach den Richtungen stärkster Zu-

---

kommt, die auch bei anderen Strömungserscheinungen (Wärme, Elektricität, Wasser im Erdboden u. s. w.) eine große Rolle spielt, ist leider, selbst wenn man sich auf Vorgänge in einer Ebene beschränkt, sehr complicirt und führt zu ebenso complicirten Resultaten, die zumal nur für einen Moment gelten, da eben durch die neu ankommende Substanz die Oberfläche des Krystalls sich ändert. Die Lösung der Differentialgleichung kommt auf die Lösung der anderen Aufgabe hinaus, ein Polygon auf eine Halbebene abzubilden, welche bekanntlich zuerst von Christoffel gelöst wurde. Nach den von Prof. Christoffel in seinen Vorlesungen über Abelsche Functionen etc. gegebenen Methoden habe ich früher (1875) die Rechnung für den Fall eines gleichseitigen Dreiecks durchgeführt (schriftliche Arbeit für das Oberlehrerexamen), verzichte indess hier die Resultate wiederzugeben, da sie nur rein mathematisches Interesse haben.

schärfung vergrößern muss, und da ferner die Schnelligkeit der Ausbildung durch rasches Verdampfen oder Abkühlen der Lösung unter Anwendung dünner Schichten gesteigert werden kann, die Diffusion aber durch Viskosität der Lösung und Schwerlöslichkeit der Substanz vermindert wird, so ist damit das früher gefundene experimentelle Gesetz, wenigstens der Hauptsache nach, auch theoretisch erklärt.

Dass weiter das Wachsthum sich mit dem Krystallhabitus ändern muss, ist aus der gegebenen Erklärung ohne Weiteres ersichtlich, und über die Bildung sekundärer und tertiärer Aeste kann dieselbe leicht in folgender Weise Rechenschaft geben.

Die krummen Begrenzungsflächen der einfachen Wachsthumsäste streben, wie dies ja allgemeine Eigenschaft der Krystalle ist, sich zu gesetzmäßigen Krystallflächen zu ergänzen. Zunächst wird sich also in der Nähe der wachsenden Spitze, woselbst reichlicher Stoffzufluss stattfindet, eine sekundäre auf der Seitenfläche erheben, ähnlich wie jene einen Hof um sich bilden und in Folge dessen mit verstärkter Geschwindigkeit aus der Fläche hervortreten, einen sekundären Ast bilden. Der primäre hat sich indess ebenfalls verlängert und außerhalb des Hofes des ersteren wird sich nun ganz ebenso ein zweiter sekundärer Ast ansetzen, bald darauf außerhalb seines Hofes ein dritter u. s. w., so dass sich während des Wachsthums des primären Astes seine Seitenflächen mit gleich abstehenden sekundären bedecken, die natürlich andern Wachsthumsästen parallel sein müssen. Ganz in ähnlicher Weise bedecken sich nun diese sekundären mit tertiären u. s. f.

Dass die Hofbildung in der Nähe eines Aestchens bedingt, dass erst in ganz bestimmtem Abstand davon ein zweites sich bilden kann, wird besonders deutlich, wenn man zwei aufeinander zu wachsende Krystalle beobachtet. Hierzu kann jede beliebige Substanz dienen, bei welcher einigermaßen deutliche sichtbare Höfe um die Krystalle entstehen. Mit größter Schnelligkeit sieht man die beiden Krystalle auf einander losstürzen und schon glaubt man, sie würden zusammentreffen und sich gegenseitig zertrümmern und zermalmen, allein schon ehe wirkliche Berührung eintritt, sobald nur die Höfe in Berührung kommen, hört das rapide Wachsthum fast momentan auf, noch ein kaum merkliches Zusammenrücken und bald kommt das Wachsthum gänzlich zum Stillstand. Trotz ihrer Einfachheit ist diese Erscheinung für den, der sie zum erstenmale beobachtet sehr auffallend, weil die optische Täuschung hinzutritt, es bewegten sich die Krystalle und würden plötzlich noch vor dem Zusammenstoß wie durch eine unsichtbare, aber ausgezeichnete Bremse plötzlich angehalten.

Ist die Substanz, welche Skelette bildet, wie z. B. Triphenylmethan, hemimorph, so tritt der Gegensatz der beiden Enden selbstverständlich

auch bei den Krystallskeletten hervor, allein in weit höherem Maße, als man dies nach den zuweilen kaum merklichen Differenzen bei vollkommenen Krystallen erwarten könnte. Der Grund hiervon ist darin zu suchen, dass wie schon früher besprochen nicht nur die Neigung der Flächen an den beiden Enden verschieden ist, sondern vor allem auch die Wachsthumsgeschwindigkeit. Da nun aber die Wachsthumsgeschwindigkeit hinsichtlich der Ausbildung der Skelette von sehr großem Einfluss ist, so lässt sich leicht begreifen, dass ein hemimorpher Krystall

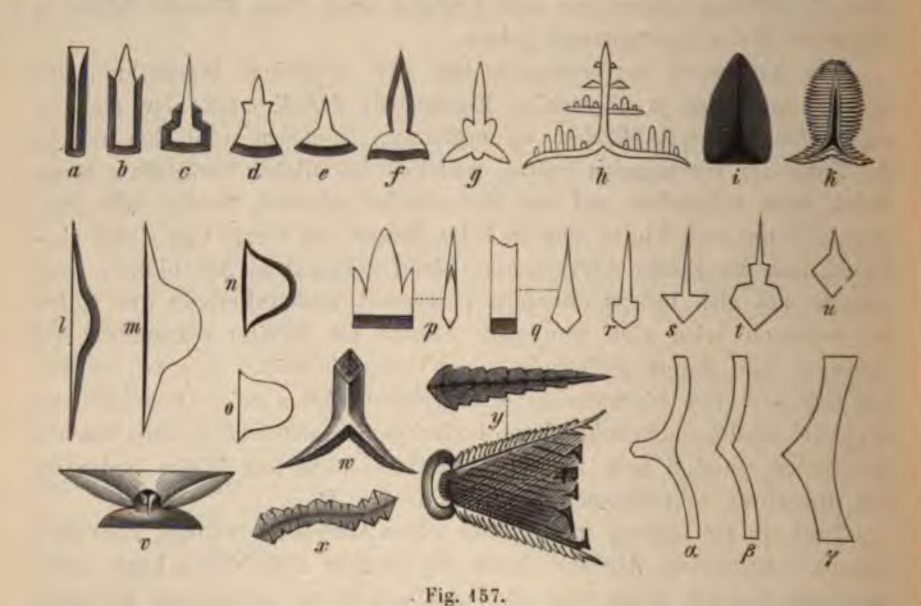


Fig. 157.

unter Umständen an der einen Hälfte zu einem weitverzweigten, feingegliederten Skelette ausgewachsen sein kann, während die andere Hälfte noch fast vollkommene Flächen zeigt oder nur sehr rudimentäre Wachsthumsformen. So zeigen die Figg. 157 *a—k* ein Skelett von **Triphenylmethan** erhalten aus einer Lösung in geschmolzenem Kolophonium. Die Figg. 157 *l*, *m*, *n*, *o*, *v* zeigen Wachsthumsformen von **Resorcin** aus Anilin krystallisirt, *p*, *q*, *r*, *s*, *t* und *u* Resorcin aus Alkohol, *y* Resorcin aus Aldehyd und zwar letzteres in Ansicht von der Fläche und von der Seite. Fig. 157 *w* ist eine Wachsthumsform der hemimorphen **Pikrinsäure**, *x* von wasserhaltiger **Phtalsäure** und *α*, *β*, *γ* von **Benzylphenylnitrosamin**. (O. L. 1881 und 1885.)

Aendern sich während des Wachsthums eines Krystalls die Umstände derart, dass der Krystall seinen Habitus wechselt, so hat dies immer auch eine Aenderung der Axen maximalsten Wachsthums zur

Folge, in dem Sinne, dass stets die Stellen stärkster Zuschärfung Stellen intensivsten Wachsthums bleiben.

Beispiele dafür sind:

1) Salpetersaures Silber. — Wächst ein Krystall ziemlich rasch, so zeigt er die Form Fig. 158 *a*, und seine Wachsthumsrichtungen sind wie bei den früher besprochenen die Diagonalen. Wird nun die Weiterbildung verzögert, so treten die Abstumpfungsflächen der Ecken auf, und die Diagonalen der Krystallform werden andere. Sowie aber dieses eintritt, ändern sich sofort auch die Wachsthumsrichtungen, indem sie nun die Richtungen stärkster Zuschärfung der neuen Form darstellen (Fig. 158 *b*). (O. L. 1877.)

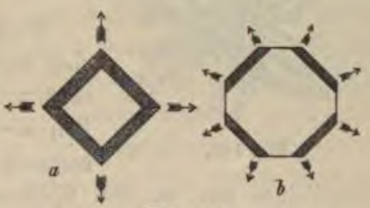


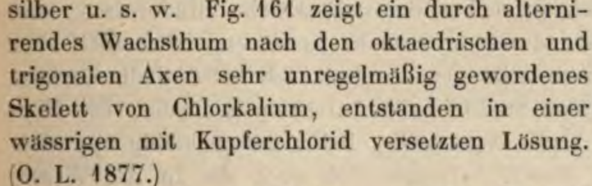
Fig. 158.

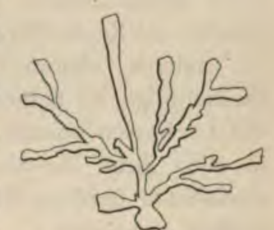
2) Cäsiumchlorid. — Die mit Salmiak versetzte Lösung scheidet, so lange sie noch heiß ist, einfache oktaedrische Skelette ab, beim Erkalten ändert sich indess der Habitus und, wie Fig. 159 zeigt, treten nun an den Enden und Seitenflächen der Aeste Würfelflächen auf, so dass man vermuthen könnte, das Wachsthum erfolge in diesem Falle entgegen der allgemeinen Regel senkrecht zu den Flächen, wenn man nur die fertigen Formen in Betracht ziehen würde. (O. L. 1885.)

Fig. 159.

3) Chlorkalium. — Fig. 160 zeigt einen Chlorkaliumkrystall, der ebenfalls ursprünglich oktaedrisch, dann trigonal gewachsen war und sich schließlich zu einem vollkommenen Würfel zu ergänzen suchte. Solche Skelette entstehen aus der Lösung in geschmolzenem Salpeter, geschmolzenem Chlorsilber u. s. w. Fig. 161 zeigt ein durch alternirendes Wachsthum nach den oktaedrischen und trigonalen Axen sehr unregelmäßig gewordenes Skelett von Chlorkalium, entstanden in einer wässrigen mit Kupferchlorid versetzten Lösung. (O. L. 1877.)

Fig. 160.




Fig. 161.

4) Thalliumchlorid. — Thalliumchlorid krystallisirt aus heißer Salzsäure in salmiakähnlichen, aber sehr fein gegliederten und in Folge ihres hohen Brechungsexponenten fast schwarz erscheinenden Krystallskeletten, deren Wachsthumsrichtungen, so lange die Lösung noch heiß ist, oktaedrisch sind und dann plötzlich trigonal werden, so dass man die Enden der erst entstandenen Kreuze gabelförmige Auswüchse treiben sieht, welche die Richtung der Halbirungslinien der früheren Winkel annehmen. (O. L. 1885.)

5) Salmiak. — Auch bei diesem Salz wechseln häufig die Wachsthumsrichtungen, wie z. B. bei dem in Fig. 162 abgebildeten Krystallskelett, welches zuerst trigonal (senkrecht zum Oktaeder), dann oktaedrisch (parallel den Hauptaxen) gewachsen war.


Fig. 162.

Wird das Wachsthum eines Krystalls, welcher sich zum Skelett entwickelt hat, langsamer, so ergänzen sich die einzelnen Aestchen und schließen sich zuletzt zu einer regelmäßigen Form zusammen. Da nun aber diese Ergänzung im Wesentlichen nur an den Spitzen der Aestchen eintreten kann, insofern nur diese mit einigermaßen übersättigter Lösung in Berührung kommen können, so bleiben die inneren Theile des Krystalls im Wesentlichen unverändert, das Skelett überzieht sich mit einer krystallinischen Rinde und die Lücken im Innern bleiben mit Mutterlauge ausgefüllt. Ehrenberg (1835) äußert sich hierüber:

»Unter die sonderbaren Erscheinungen beim Krystallisiren gehört auch eine scheinbare Stoffaufnahme der Krystalle in ihren inneren Körper. Es ist schon längst bekannt, dass der Salpeter beim Krystallisiren immer Blasen, d. h. leere oder vielmehr mit Wasser erfüllte Räume zeigt. Ich wollte die Bildung solcher Räume im Momente des Entstehens belauschen, und konnte dies leicht. Es schien mir besonders dann zu entstehen, wenn die zwiebelförmig sich übereinanderlagernden Schalen oder Blätter nicht allseitig gleiche Stoffmengen verwenden konnten, daher im Anfange des Anschießens weniger als später. Diese Schwäche und Ungleichheit der Attraktionskraft und Aneignung scheint den Salpeter auszuzeichnen. Ich versuchte dann künstliche Hindernisse, und glaubte die Krystallform dadurch noch mehr zu stören. Ich erhielt aber ein anderes, ebenso überraschendes Resultat. Ich hatte theils Carmin, theils Indigo als heterogene Stoffe in die Auflösung gemischt. Die Krystalle schossen ebenso, theils regelmäßig, theils unregelmäßig an, aber in allen ihren inneren Blasen befanden sich auch die in das Wasser gemischten farbigen Substanzen, so dass jene den Thiermagen ziemlich ähnlich erschienen.«

f) Efflorescenz.

Die Efflorescenz oder das sogenannte »Kriechen« der Salze erklärt man gewöhnlich*) dadurch, dass die Flüssigkeit in dem engen Raume

*) Vgl. Barentin, Handwörterbuch der Chemie u. Physik, 1842, p. 636.

zwischen der Wand des Gefäßes und dem ausgeschiedenen Salze durch Capillarkraft gehoben aufsteigt und den wachsenden Krystallenden neues Material zuführt. Wie nun aber Quincke (1877) bemerkt, erklärt diese Auffassung keineswegs das selbständige Entstehen von Krystallen in einiger Höhe über der Flüssigkeit. Die Erklärung muss nothwendigerweise insofern berichtigt werden, dass nicht das Aufsteigen im capillaren Hohlraume, sondern vielmehr die Ausbreitung der Salzlösung auf der freien Oberfläche der Gefäßwand die Ursache der Efflorescenz ist. Die auf der Glaswand nach oben sich ausbreitende Schicht verliert während ihrer Bewegung Wasser durch Verdunsten, und so erklärt es sich denn ganz einfach, weshalb erst in einiger Höhe über der Flüssigkeitsoberfläche die Ausscheidung von Krystallen beginnt und, wenn man nun weiter berücksichtigt, dass durch die ausgeschiedenen Krystalle, welche sich ja im Wesentlichen ebenfalls wie Glas verhalten, der Ausbreitungsprocess der Lösung nicht gestört wird, dass vielmehr neue Lösung aufsteigt, sich auf den Krystallen ausbreitet, abermals verdampft und so die Krystalle vergrößern hilft, so wird leicht begreiflich, wie ein allmählich immer dicker werdender krystallinischer Ring sich bildet, der schließlich sich immer mehr nach oben entwickelt, in dem Maße, wie die Lösung in den Zwischenräumen zwischen den Kryställchen vor Verdunstung geschützt bis zu immer beträchtlicheren Höhen hinauf gelangt.

Bezüglich der Efflorescenz bei flachen horizontalen Tropfen bemerkt Quincke: »Häufig ist die Oberfläche der festen Substanz an verschiedenen Stellen verschieden rein und dann bilden sich an diesen reinen Stellen die Krystalle zuerst und in größerer Entfernung von den flachen Flüssigkeitstropfen, als an den weniger reinen Stellen. Das Kriechen ist um so auffallender, je reiner die feste Oberfläche ist oder je kleiner der Randwinkel an der Grenze des flachen Flüssigkeitstropfens, da dies letztere, wie ich oben gezeigt habe, mit dem ersteren eng zusammenhängt. Das Kriechen fehlt, wenn die feste Oberfläche mit einer dünnen Oelschicht überzogen ist. Da Glasflächen in freier Luft länger rein bleiben als Metallflächen, so kriechen auf ihnen im Allgemeinen die Salze auch leichter als auf Metallflächen. Es ist übrigens schon lange bekannt, dass man durch Bestreichen einer Glasfläche mit Fett*) das Kriechen der Salze verhindern kann.«

Um den Vorgang mikroskopisch zu verfolgen, bringt man am besten concentrirte Lösung von Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak unter ein Deckglas und erwärmt etwas. Bald bilden sich am Rande Krystalle, welche nun auf das Deckglas heraufwachsen. Sie sind von einer deutlich sichtbaren Flüssigkeitsschicht umgeben, und mit Zuhülfenahme eines

*) Stolba und Kopp empfehlen insbesondere Paraffin. (O. L.)

Mikrometers kann man sehr schön sehen, wie diese durch den Krystall weiter geschoben wird. (Fig. 163 *a* und *b*.)

Auffallend ist ein zuweilen sehr regelmäßiges Pulsiren im Wachsthum der Krystalle. Hierauf bezieht sich wohl eine Bemerkung von Frankenheim: »Wenn ein Krystall aus einer Flüssigkeit entsteht, so wird diese in der Nähe desselben bald erschöpft, das Wachsen wird unterbrochen, er wird sogar zum Theil wieder aufgelöst und es muss erst durch Diffusion oder Strömung neuer Stoff in die Nähe desselben geführt und die durch Ausscheidung der Salztheile eingetretene Erhöhung der Temperatur wieder beseitigt werden, ehe er von Neuem wachsen kann. Solche Wechsel kann man an einem mikroskopischen Krystall binnen wenigen Minuten mehrere beobachten.«



Fig. 163.

Diese Ansichten von Frankenheim dürften wohl kaum zutreffend sein. Ich glaube, dass der Grund eher in einem Einfluss der Glasplatte zu suchen sein dürfte, welche die Krystalle hindert, in der Richtung zu wachsen, welche ihrer Orientirung entspricht (siehe pag. 350). Klarheit kann nur eine nähere Untersuchung bringen.

Lässt man einen Tropfen einer in langen Nadeln krystallisirenden Lösung auf einem Objektträger frei verdunsten, so wachsen die Nadeln, so lange sie noch klein sind, ganz im Innern des Tropfens, schließlich aber treten sie aus der Oberfläche hervor und ziehen diese mit sich, so dass der Tropfen zu einem vielstrahligen Stern verzerrt wird (Fig. 164). Umgekehrt kann man auch das Wachsthum eines Krystalls in einer Flüssigkeit beobachten, in welcher eine Luftblase zwischen Objektträger und Deckgläschen eingeklemmt ist. Man sollte denken, dass der Krystall sein Wachsthum einstellen würde, sobald er die Luftblase erreicht, thatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall, sondern er drückt die Luftblase zusammen, und wenn sie nicht hinreichend fest am Glase haftet, wird sie sogar von dem wachsenden Krystalle fortgeschoben (Fig. 165). Selbst bei erstarrenden Schmelzflüssen kann man Aehnliches beobachten und spiegelglatte Oberflächen geschmolzener Metalle werden beim Erstarren rauh in Folge der zahlreichen hervortretenden Krystallecken.


Fig. 164.

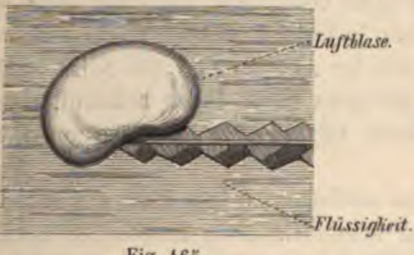


Fig. 165.

Einen ganz besonders auffälligen Fall von Efflorescenz beobachtete ich bei einer heiß gesättigten erkaltenden Lösung von Salmiak, der etwas

Cadmiumchlorid zugesetzt war. Der Boden der Krystallisirschale bedeckte sich mit nadelförmigen Krystallen, die Büscheln von Grashalmen vergleichbar frei in die Flüssigkeit hineinragten. Einzelne dieser Nadeln erreichten die Oberfläche der Flüssigkeit und wuchsen alsbald über dieselbe hinaus, frei in die Luft hinein, ähnlich wie Wasserpflanzen, welche ihre Blüthenstengel über die Wasseroberfläche emportreiben. Auch die weitere Ausbildung der Krystalle war eine blumenartige. Während der in der Flüssigkeit befindliche Theil des Krystalls eine schlanke, dünne Säule bildete, verdickte sich der über die Flüssigkeitsoberfläche vorragende alsbald knopfförmig und an dem Knopf entstanden seitliche Auswüchse, die selbst wieder dicker wurden und neue Ansätze erhielten, bis schließlich die Krystallblume für den dünnen sie tragenden Stiel zu schwer wurde, abknickte und in die Lösung herunter fiel.

Das bis jetzt betrachtete Ausblühen der Salze, beruhend auf der Ausbreitung der Lösung auf den Gefäßwänden oder der Oberfläche der neu gebildeten Krystalle, ist indess nicht die einzige Art von Efflorescenz. Es giebt noch einen zweiten, zuweilen ganz ähnlich aussehenden, indess wesentlich davon verschiedenen Vorgang, der ebenfalls als Efflorescenz bezeichnet wird. Ich erinnere hier nur an das Auswittern von Salpeter und anderen Salzen aus Mauersteinen und Mörtel. Man kann dasselbe künstlich leicht nachahmen.

Sättigt man Kieselsäurelösung mit Chlorkalium und lässt gelatiniren, so bilden sich beim allmählichen Verdunsten des Wassers auf der Oberfläche Krystalle, welche sehr bald die Form der bekannten, auf verdampfenden Lösungen entstehenden Kochsalzpyramiden annehmen. Allein die Art und Weise ihrer Entstehung ist eine gerade umgekehrte. Während die auf verdampfender Lösung sich bildenden Krystalle mit der Spitze nach abwärts gerichtet sind, wachsen diese umgekehrt dachförmig nach oben*). Wurden sie in jenem Falle durch die Schwere abwärts gezogen, so werden sie in diesem durch die Capillarkräfte emporgehoben. Lässt man nun die Krystallisation langsam weitergehen, so erhält man sehr bald zum Dache auch die Träger, denn dasselbe erhebt sich im Verlauf weniger Tage zu einer zuweilen zwei bis drei Centimeter betragenden Höhe auf vier Säulen, welche die vier Ecken des Daches unterstützen und an ihren unteren Enden beständig weiter wachsen. In diesem Zustande gleicht das Gebilde fast vollständig einer allerdings thurmartig und sehr baufällig errichteten Hütte, wie Fig. 166 zeigt. Das Ganze, nach seiner Spaltbarkeit untersucht, erweist


Fig. 166.

*) Sehr schöne große derartige Dächer von etwa 8 mm Durchmesser erhält man bei Anwendung des im Handel vorkommenden blaugrünen Vitriols an Stelle des Chlorkaliums.

sich als durchaus einheitlicher, nur sehr sonderbar verzerrter Krystall. Selten findet die Erscheinung in dieser Regelmäßigkeit statt, gewöhnlich biegt sich das Ganze in Folge des ungleichen Wachsthums der vier Säulen und zerbricht zuletzt aus Ursache der leichten Spaltbarkeit des Chlorkaliums. Es ist noch hinzuzufügen, dass, so lange die Pyramide noch geschlossen ist, auch Flüssigkeit mit emporgehoben wird, indem dieselbe in den luftleeren Hohlraum der Pyramide wie in das Vacuum einer Pumpe aufsteigt. (O. L. 1877.)

In einfachster Form hat die Erscheinung wohl Lavalle (1853) beobachtet, der angiebt, dass ein auf dem Boden einer Krystallisirschale sich bildender Krystall auf seiner Unterseite nicht unverändert bleibt, wie man erwarten sollte, vielmehr an den Rändern auch nach unten weiter wächst, so dass die Unterfläche concav wird und der Krystall selbst in die Höhe steigt.

H. Kopp (1855) hat diesen Beobachtungen energisch widersprochen, wie folgendes Citat zeigt:

»Es ist, auch noch in neuerer Zeit, behauptet worden, die Krystalle könnten durch ihr Bestreben, zu wachsen, mechanische Effekte ausüben und z. B. ein Hindernis mechanisch beseitigen, welches ihrer Ausbildung entgegensteht. So unwahrscheinlich dieses ist, stellte ich doch auch

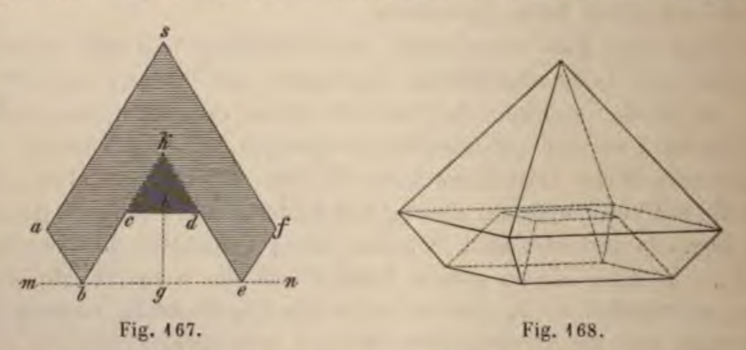


Fig. 167. Fig. 168.

einige Versuche in dieser Richtung an. Ein Krystall von nur wenig größerem spezifischen Gewicht, als das der Lösung, in welcher er wächst, drückt nur mit sehr geringer Kraft auf seine Unterlage, und es wäre nach jener Ansicht wohl zu erwarten, dass der Krystall beim Wachsen diesen geringen Druck überwinde und sich etwas hebe, um auch nach unten zu wachsen. Lässt man einen durch eine geringe Menge Chromalaun gefärbten Alaunkrystall in einer reinen Alaunlösung wachsen, so kann man sehr deutlich sehen, wo an ihm Vergrößerung stattfindet; ich konnte indessen nie etwas beobachten, was die Ansicht unterstützte, dass ein Krystall sich heben kann, um auch an der Fläche, mit welcher er aufsitzt, zu wachsen.«

Schon Kenngott (Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen 1856—57. S. 242) hat indess den Behauptungen von Kopp widersprochen und in neuerer Zeit hat Klocke (1871) den Vorgang der Hebung wirklich ganz deutlich beobachten können. Ein Krystall, der ursprünglich die Form (Fig. 167) *cdk* (im Durchschnitt) hatte, erhielt beim Weiterwachsen die Form *abkefs*, d. h. erhielt auf der Unterfläche eine ringsum laufende, einen Trichter bildende Umwallung und stieg um die Strecke *gh* von der Unterlage *mn* in die Höhe. Fig. 168 zeigt die Form des Krystalles in perspektivischer Ansicht

Hierher gehören auch die folgenden Beobachtungen von Kuhlmann (1860).

»Ich habe Stücke von irisirendem Thon aus der Kochsalzgrube von Villefranque in einem Glasgefäße eingeschlossen; nach mehreren Monaten bemerkte ich auf der Oberfläche des Thones schöne oktaedrische Kochsalzkrystalle, deren Seitenlänge bis 4 mm betrug. Man kann hier annehmen, dass die Capillarität und eine langsame Verdunstung, in Folge der Porosität des Thons und der Temperaturveränderungen während des Tages und der Nacht, so wirkten, dass sie die Mineralsubstanz in Bewegung brachten. — Diese durch die Capillarität hervorgerufene Bewegung der Mineralsubstanz kann übrigens häufig sehr eigenthümliche Modifikationen veranlassen. So habe ich in derselben Steinsalzgrube Efflorescenzen von reinem Chlornatrium beobachtet, welche in perlglänzenden Fasern von 5—6 cm Länge erschienen.«

Doenitz (Mittheilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens) berichtet über ähnliche Erscheinungen bei Eis (Reifbalken): »Nach klaren Winternächten findet man auf durchfeuchteter, etwas gelockerter Erde die oberste Schichte durch dicht gedrängt stehende Eissäulchen in die Höhe gehoben, so jedoch, dass man von den Eissäulchen nichts sieht, bevor nicht die gefrorene Erdkruste eingebrochen ist. Die Säulchen erreichen gewöhnlich eine Länge von 3—5 cm, können aber bis auf 10 cm anwachsen. Wenn sie einzeln stehen, was verhältnismäßig selten vorkommt, so erscheinen sie als sechsseitige Säulchen von etwa $^1/_4$ mm Durchmesser. Meist sind sie zu Gruppen verschmolzen, welche $^1/_2$—1 cm Durchmesser erreichen, asbestartiges Aussehen haben und an den verschiedenen Punkten ihrer Länge Erdkörnchen einschließen. Viele dieser Säulchen sind zugespitzt, besonders solche, welche die allgemeine Dicke nicht erreichen. Diese letzteren pflegen gewunden zu sein und tragen an ihrer Spitze fast immer einige Erdkörnchen. Kleinere und größere Kiesel, bis ungefähr 15 cm Durchmesser, werden von Säulen, die sich entweder nur am Rande der Steine oder unter ihrer ganzen Oberfläche gebildet haben, in die Höhe gehoben. Bruchstücke von den sehr porösen japanischen Dachziegeln pflegen nicht gehoben zu werden;

dagegen findet man sie häufig ganz oder stellenweise mit einer bis auf mehrere Centimeter anwachsenden Eiskruste von fasrigem Aussehen bedeckt.«

Koch (1877) hat ähnliche Beobachtungen gemacht. »Die oberste sichtbare Lage dieser lehmigen Schuttdecke bestand nun vorherrschend aus lockeren Partikelchen, unter denen neben Sandkörnern und kleinerem Grus sogar faustgroße und noch größere Gesteinstrümmer vertreten waren. Zufällig stieß ich mit meinem Bergstocke daran und in demselben Augenblicke aber lagen schon, wie man hier buchstäblich sagen kann »mit einem Schlage« tausende der allerzierlichsten, parallel angeordneten Eisnadeln da. Diese waren gewöhnlich unter einander wieder zu Bündeln und Gruppen angeordnet, aber nur selten frei, und als sie die Spitze des Stockes aus ihrer vertikalen Stellung gebracht hatte, lagen sie dahingestreckt, als ob man sie wie die Halme eines Getreidefeldes mit einem einzigen Sensenstreiche niedergemäht hätte.

» . . . Die einzelnen Eisnadeln, welche die Eisbündel zusammensetzten und nur selten für sich allein und frei standen, erreichten eine Dicke von kaum $^1/_4$, höchstens $^1/_2$ Millimeter. Der Durchmesser eines Eisbündels aber wechselte. Am häufigsten betrug seine Stärke 1 cm. Die Bündel untereinander bildeten selbst wieder größere Gruppen im ganzen Eisfelde und die einzelnen Nadeln und Bündel hatten im Durchschnitte eine Länge von 6 Centimeter.

» . . . Man denke sich also zwei parallele Erdschichten; die obere stärker und auch mehr mit gröberem Material vermischt als die untere, in welcher die homogenen feineren Bestandtheile vorherrschen. Zwischen diesen beiden parallelen Schichten stehen dann senkrecht darauf die Gruppen der parallelfasrigen Eisbündel und Einzelnadeln, welch' letztere als solche und als Elemente der Eisbündel sehr häufig senkrecht auf ihre Längsaxe (parallel zur basischen Endfläche) eine deutliche Streifung oder auch Quertheilung erkennen lassen.

»An den verschiedensten Stellen der einzelnen Eisnadeln und insbesondere zwischen den Nadelbündeln selbst, finden sich wiederholt vereinzelte oder auch streifenförmig angeordnete Erdklümpchen und Sandkörner, welche, wie schon erwähnt, ebenfalls in den Krystallisationsprocess mit hineingerissen wurden. Nicht alle Eisbündel oder Einzelnadeln reichten von der Bodenschichte bis zur Deckschichte hinauf oder es trat der seltenere Fall ein, dass das freistehende Ende einer Eisnadel oder eines Eisbündels von der oberen zur unteren Erdschichte hinstrebte, ohne dieselbe zu erreichen.«

In einer andern Abhandlung macht K. R. Koch (1885) noch folgende Mittheilung über das fasrige Eis: »Das fasrige Eis wuchs während des Winters (1882/83) in der Nähe der Mission [illegible] an der

Küste Labradors um 2—3 Meter. Es zeigte durchweg die fasrige Struktur; wie weit dasselbe sich in den Boden erstreckte, konnte ich nicht in Erfahrung bringen, jedenfalls verschwindet es während des Sommers nicht*).«

Würde bei dem oben beschriebenen Versuch mit Chlorkalium und Kieselsäuregallerte ein Krystall gehindert, sich aus der Gallerte zu erheben, etwa indem man letztere in der Wärme mit Chlorkalium sättigte und nun durch Abkühlung die Ausbildung von Krystallen innerhalb derselben veranlasste, so müsste umgekehrt die Gallerte zurückgedrängt werden, wie sich dies in der That beobachten lässt. Ganz ebenso schieben auch Salpeterkrystalle kleisterartige Stärke zurück, in der sie fortwachsen (O. L. 1877), und schon früher zeigte Bunsen (1847), dass eine thonige Schlammmasse durch wachsende Gypskrystalle gehoben werden kann. Eine weitere bekannte Thatsache ist, dass selbst Steine, sowie z. B. gebrannter Thon (Thonzellen galvanischer Elemente) durch Salzlösungen, die man in ihren Poren krystallisiren lässt, zum Bersten gebracht werden können**).

Es scheint, dass bei dem Zurückdrängen von Hindernissen auch die Geschwindigkeit der Krystallisation von wesentlichem Einfluss ist derart, dass rasch wachsende Krystalle größere Kräfte auszuüben im Stande sind als langsam wachsende, und dass auch bei demselben Krystall in der Lösung suspendirte Körperchen, auf welche der Krystall trifft, leichter zurückgeschoben werden, wenn eine rasch wachsende Spitze darauf auftrifft, als wenn sie von einer langsam wachsenden Fläche erreicht werden, wobei allerdings zu beachten ist, dass an der Spitze leichter ein Ausweichen, namentlich unter Mitwirkung der dort stattfindenden Strömungen möglich ist.

Während also an den rasch wachsenden Spitzen die Krystallmasse homogen bleiben wird, werden sich auf den Flächen zahlreiche Einschlüsse vorfinden, die entsprechend den Verschiedenheiten der Wachsthumsgeschwindigkeit zu verschiedenen Zeiten in Schichten angeordnet sind.

Beobachtungen hierüber hat Wyrouboff (1867) ausgeführt. Derselbe ließ Steinsalz aus einer mit Indigo versetzten Kochsalzlösung bei 25°—27° krystallisiren, wobei sich dann eine regelmäßige Anordnung der Farbstofftheilchen in den klaren Krystallen erkennen ließ. Im Mineralreiche sind derartige mehr oder minder regelmäßige Farbstoffeinlagerungen z. B. bei Flussspath sehr verbreitet und es erscheint kaum zweifelhaft, dass sie auf ganz ähnliche Weise entstanden sind.

---

*) Vgl. auch G. A. Koch, Jahrb. f. Min. 1877, p. 459, nnd Klocke, Sitzb. d. naturf. Ges. zu Freiburg. 1879.

) Vgl. auch Volger, Pogg. Ann. **93, 224, 1854.

Das wesentliche aller Fälle der Efflorescenz zweiter Art beruht darin, dass die Krystalle nicht unmittelbar auf ihrer Unterlage aufliegen, sondern auf einer Schicht Flüssigkeit, welche sich wie ein fester Körper verhält, also nicht durch das Gewicht des Krystalls seitlich herausgequetscht wird. In dem Maße, wie diese Schicht ihren Salzgehalt an den Krystall abgibt, wird derselbe durch Diffusion von der Seite her oder durch die Poren der Unterlage wieder ergänzt und wenn die Schicht wie beim Entstehen des fasrigen Eises als Ganzes verschwindet, indem sie erstarrt, wird sie alsbald durch eine aus den Poren der Unterlage nachdringende neue ersetzt.

Diese Ergänzung der Schicht ist mit einer gewissen Arbeitsleistung verknüpft, denn es muss dabei das Gewicht der ganzen aufliegenden Krystallmasse überwunden und zu einer mehr oder minder beträchtlichen Höhe gehoben werden.

Wir lernen hier also ein ganz neues Faktum kennen, welches die Versuche über Capillarität nicht erkennen ließen und es wäre erwünscht, wenn das Verhalten dieser festen Flüssigkeitsschicht noch eingehender untersucht würde, als es durch die angeführten Beobachtungen über Efflorescenz bis jetzt geschehen ist.

Auch bei der gewöhnlichen Efflorescenz scheint übrigens die Hebung der Krystalle eine wesentliche Rolle zu spielen. Bei dem oben beschriebenen Versuche über die Efflorescenz von Salmiak auf die Oberseite eines die Lösung bedeckenden Deckgläschens wird beim Erwärmen die den Rand umgebende Lösung immer dünner und entzieht sich schließlich der Wahrnehmung, selbstverständlich in Folge der gesteigerten Verdunstung. Die Krystalle selbst krümmen sich dann aufwärts, so dass hohle Krystallschalen (Fig. 169) entstehen, welche mit der concaven Seite nach unten auf der Glasplatte aufliegen. Diese Krümmung wird wohl nur dadurch verursacht, dass der Krystallrand in die darunter befindliche Schicht Lösung hinabzuwachsen sucht, die Schicht aber stets wieder auf die frühere Dicke ergänzt und somit der Krystall in die Höhe gedrückt wird. Bei langsamer Verdunstung ist der Vorgang ein ganz anderer, indem hier die Flüssigkeit vor den Krystall gelangen und sich auf seiner Oberfläche ausbreiten kann, wobei sie natürlich allmählich verdunstet und ihren überschüssigen Salzgehalt an den Krystall abgiebt. Da beim gänzlichen Austrocknen die Schicht zwischen Krystall und Flüssigkeit nicht ganz ausgefüllt werden kann, da ja das Lösungsmittel verdampft, so folgt, dass hier stets ein capillarer Hohlraum übrig bleiben muss. Es lässt sich dies experimentell bestätigen, wenn man eine Schale, an der sich eine Salzkruste durch Efflorescenz emporgezogen hat, trocknet und nun mit Wasser übergießt. Letzteres dringt so-

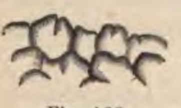


Fig. 169.

fort in den capillaren Hohlraum ein, und in Folge dessen löst sich nun die ganze Masse leicht von den Wänden ab, bevor sie noch merklich durch das Wasser angegriffen wurde. Auch eine andere, manchmal sehr lästige Erscheinung beweist das Vorhandensein eines solchen Hohlraums. Wächst nämlich eine Salzkruste erst an der Innenseite eines Gefäßes herauf, dann an der Aussenseite herab, so kommt bald ein Punkt, wo der Capillarraum als Heber wirkt, und sich in Folge dessen die ganze im Gefäß enthaltene Flüssigkeitsmasse durch diesen Capillarraum entleert.

Einen merkwürdigen Fall, der wie ich vermuthe auch darauf zurückzuführen ist, dass sich ein wachsender Krystall gegen ein Hindernis mit einer gewissen Kraft anstemmen kann, ohne dass die Flüssigkeit von der Contaktfläche verdrängt wird, zeigt Fig. 170. In einer Kupferchloridlösung, welche vereinzelte Tetraeder von Kupferchlorid enthielt, wuchs eine Nadel von Kupferchlorid. Von derselben zweigte sich ein dünner, gegen ein Tetraeder gerichteter Zweig ab. Sobald nun dieser auf das Hindernis auftraf, verbog er sich, wie aus der Figur ohne weiteres zu ersehen ist.



Fig. 170.

Dass Flüssigkeitsschichten ungemein hartnäckig an festen Körpern haften können und selbst durch langwirkenden, sehr starken Druck nicht beseitigt werden können, zeigt die Verwendung von Oel und anderer Schmiermittel in der Mechanik. Man spricht bei technischen Gegenständen häufig von Reibung fester Körper auf einander. Es ist indess so gut wie gewiss, dass in allen solchen Fällen die betreffenden festen Körper sich überhaupt nicht berühren (abgesehen von vereinzelten Punkten, wo dann vorübergehende Verschweißung eintritt), dass sie vielmehr entweder durch eine gasförmige oder meistens durch eine flüssige Schicht getrennt sind. Wäre es wirklich möglich die Körper in direkten Contakt zu bringen, so würde die Reibung ungemein viel größer und bei gleichartigen Körpern gleich der inneren Reibung sein, bei verschiedenartigen muthmaßlich etwa das arithmetische Mittel der inneren Reibungen beider Körper.

Schon vor Jahren hat Landsberg (1864) hierauf hingewiesen:

»... Erstens soll das Schmiermittel die Schicht condensirter Gase ersetzen und in höherem Maße als diese die unmittelbare Berührung der gleitenden Flächen verhindern, sodann soll es den Zweck haben, den Reibungswiderstand zu vermindern, indem statt der Reibung fester Körper die Reibung der Flüssigkeitstheilchen substituirt wird.

»... Bei dem Abdrehen der Metalle wird der schneidende Stahl gewöhnlich nicht trocken gebraucht, sondern mit irgend einer Flüssigkeit genetzt, sei es Oel, Terpentinöl, Milch, Seifenwasser u. s. w. Jeder

Arbeiter kann uns bestätigen, dass unter diesen Umständen der Stahl länger schneidig bleibt, sich weniger abnutzt, abschleift und die gedrehte Fläche glatter ausfällt. Der Grund dieser Thatsache ist aber einfach dieser: durch den Ueberzug des Stahles mit einer Flüssigkeitsschicht wird der unmittelbare Contakt der Metalle, des Arbeitsstücks und des Werkzeugs vermieden. Ohne dies Hülfsmittel ist das Schneiden vergesellschaftet mit dem Fressen, wodurch die gedrehten Flächen rauh gemacht werden.

»Es treten dann dieselben Erscheinungen der Abnutzung ein, welche wir bei Reibung resp. engster Berührung fester Körpertheile kennen lernten. Einen noch auffallenderen Beweis, wie sehr fettige Ueberzüge von geringster Dicke den schneidenden Zahn gegen das Abfressen der zu bearbeitenden Gegenstände schützen kann, liefert die Anwendung des Terpentinöls beim Bohren oder Feilen des Glases. Die Feile, die bei trockenem Gebrauch sogleich abgestumpft wird, wird durch das Terpentinöl gleichsam gefeit. Diese Erscheinungen werden uns etwas weniger wunderbar vorkommen, wenn wir uns erinnern, dass diese durch die Molekularkräfte gebundenen Flüssigkeitsschichten an den Berührungsstellen zugleich eine Verdichtung erfahren und dort an Dichtigkeit dem adhärirenden Stoffe gleichstehen.

» . . . . Wir könnten uns denken, die Arbeit müsste den besten Fortgang haben bei trockener Anwendung des (Schleif-)Steins. In der That greifen im ersten Augenblick die Zähnchen stark ein, aber die abgestoßenen Metalltheilchen setzen sich in die Zahnlücken ein und werden hier durch die Anziehung der Moleküle des Steines gebunden und gehalten. Im Fortgange der Arbeit erfüllen diese feinen Metalltheilchen nicht nur alle Lücken, sondern es bildet sich sogar eine Metallhaut, da die Theilchen durch Attraktion wieder vereinigt werden. Diese Metallhaut erfüllt nicht nur die Zahnlücken, sondern überdeckt auch die Zahnkämme und löst sich oft blätterartig wieder ab, indem die Theilchen mehr im Zusammenhange unter einander, als mit dem Steine sind. Der beabsichtigte Erfolg hört damit natürlich auf; es reiben sich nur noch Metallflächen auf Metallflächen, die im günstigsten Falle auf einander gleiten, ohne Abnutzung hervorzubringen, andernfalls aber auch die gefürchteten Contaktwirkungen des Furcheneinschneidens, des »Reißens« und »Fressens« erzeugen können. — Wird der Stein beim Gebrauch mit Wasser genetzt, so füllen sich alle Lücken mit dieser Flüssigkeit, die abgestoßenen Theilchen werden sofort genetzt und in das Wasserbad eingetaucht; dadurch wird ihnen die Neigung benommen, gegenseitig an einander zu haften. Lässt man zwischen Stein und Metall hinreichend Wasser durchströmen, so werden die feinen Metalltheilchen fortgeschwemmt, ohne den Schliff zu verderben. Ebenso werden die vom Stein abge-

riebenen Theilchen entfernt, ohne dass sie Gelegenheit finden, sich unzeitig anzuhängen und festzusetzen. Geschieht die Netzung statt mit Wasser durch eine consistentere Flüssigkeit, etwa Oel, so ist der Vorgang im Allgemeinen derselbe. Aber da Oel dem Ineinandergreifen der Unebenheiten mehr Widerstand leistet und fester an der Metallfläche haftet, so ist der Eingriff ein weniger tiefer; der Druck vertheilt sich gleichmäßiger, der Schliff hat ein feineres, gleichförmiges Ansehen. Das »Reißen« ist noch weniger als im vorhergehenden Falle zu fürchten.«

Eine eigenthümliche Eigenschaft poröser Körper glaubte Brennecke (1886) gefunden zu haben. Es soll nämlich Wasser beim Durchgang durch eine poröse Thon- oder Sandschicht einen eigenthümlichen Widerstand finden, derart, dass, wenn die Biegung eines U-förmigen Rohres mit solcher Masse ausgefüllt und alsdann Wasser in den einen Schenkel eingegossen wird, das Wasser nach dem Durchdringen des Sandes sich nicht, wie dem Gesetze der communicirenden Röhren entspricht, in beiden Schenkeln gleich hoch stellt, sondern im ursprünglich leeren Schenkel stets einen niedrigeren Stand behält. Eine eingehende experimentelle Prüfung dieser für die Technik wichtigen Frage durch Forchheimer (1887) hat indess zu dem Ergebnis geführt, dass die Resultate von Brennecke auf unzulässigen Folgerungen beruhen müssen. Das Wasser stellte sich innerhalb der durch die mannigfaltigen Fehlerquellen bedingten Grenzen immer gleich hoch ein. Trübt sich das Wasser beim Durchgang durch die schlammige Schicht, so wird der Stand allerdings ein verschiedener, entspricht aber ganz der Aenderung des spezifischen Gewichts des Wassers durch die die Trübung erzeugenden suspendirten festen Theilchen.

Höchst auffallend sind einige Beobachtungen von G. Rose, nach welchen bei Bestimmungen des spezifischen Gewichts Fehler entstehen können, wenn die Substanz in sehr fein vertheiltem Zustande in Wasser gewogen wird, da dann in Folge der Adsorption der Flüssigkeit das spezifische Gewicht erheblich größer erscheint. So fand G. Rose (1848) das spezifische Gewicht des geschmolzenen Goldes 19,2689 und nachdem es durch Prägen verdichtet war, zu 19,3202. Wesentlich verschieden davon war dagegen das Gewicht von pulverförmigem Gold.

»Um pulverförmiges Gold herzustellen, wurde eine wässrige Auflösung von Goldchlorid durch Eisenvitriol und Oxalsäure gefällt. Es entsteht dann ein äußerst feiner Niederschlag, der nur, wenn die Goldchloridlösung concentrirt war, krystallinische Formen erkennen lässt.

»Vermischt man eine Lösung von Oxalsäure mit einer Goldauflösung, so scheidet sich bekanntlich das Gold erst nach einiger Zeit aus und legt sich, wenn man die Mischung sich ganz selbst überlässt, eine zusammenhängende Haut bildend, nur an die Wände des Gefäßes an, in welchem man die Fällung vorgenommen hat. Diese Haut besteht aus

lauter kleinen oktaedrischen Krystallen, die auf dieselbe Weise zusammengereiht sind, wie bei dem in der Natur vorkommenden blatt- und blechförmigen Golde. Sie entsteht bei dem Präcipitat dadurch, dass jeder sich ausscheidende Krystall sich mit einer Oktaederfläche auf das Glas absetzt. Rührt man die Auflösung häufig um, und streicht man mit einer Feder die Krystalle, die sich an die Wände des Gefäßes gesetzt haben, von Zeit zu Zeit ab, so erhält man auch einen pulverförmigen Niederschlag, der gewöhnlich gröber als der durch Eisenvitriol erhaltene ist, und unter dem Mikroskop oft sehr schöne und große sechs- und dreiseitige Tafeln erkennen lässt, eine Form, in welcher immer die Oktaeder erscheinen, wenn zwei parallele Flächen derselben sehr ausgedehnt sind. . . . . .

»Das spezifische Gewicht betrug 19,4791 bis 19,7439; in einem Falle, in welchem der Niederschlag besonders fein*) war, wurde sogar 20,6882 gefunden. Aehnliche Erhöhungen wurden beobachtet bei pulverförmigem Silber und schwefelsaurem Baryt.

. . . . »Der Grund dieser Erscheinung kann, wie mir scheint, nur darin gesucht werden, dass die Körper in sehr fein vertheiltem Zustande die Fähigkeit haben, das Wasser zu verdichten, wie es bekannt ist, dass sie die Fähigkeit haben, die Gasarten zu verdichten.«

5. Strukturanomalien.

a) Lamellen- und Trichitenbildung.

Häufig beobachtet man beim Wachsen von Krystallen ein von den wachsenden Ecken oder Kanten ausgehendes Ueberschieben von Lamellen über die bereits gebildeten Flächen. Da die Lamellen in ziemlich regelmäßiger Reihenfolge nach einander entstehen und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit fortschreiten, erscheint alsdann eine solche Fläche treppenartig vertieft.



Fig. 171.

Klocke (1871) giebt die in Fig. 171 dargestellte Abbildung eines derart gewachsenen Alaunkrystalls und glaubt diese Wachsthumserscheinungen auf die schon früher besprochenen Strömungserscheinungen in Folge von Dichtedifferenzen der Lösung zurückführen zu können.

»Um den Vorgang zu entwickeln, muss ich zuvörderst daran erinnern, dass das Wachsthum eines Krystalls in seiner sich allmählich abkühlen-

*) verdünnt war.

den oder durch Verdunstung concentrirenden Lösung kein stetig, sondern ein ruckweise vor sich gehendes ist. Die Lösung gelangt durch eine geringe Temperaturerniedrigung in einen Zustand der Uebersättigung. Da, wo sie nun den Krystall berührt, scheidet sich diejenige Menge Substanz auf ihm ab, welche der Uebersättigung der Lösung an dieser Stelle entsprach. Bliebe nun die Lösung vollständig in Ruhe, so würde der Krystall nicht weiterwachsen können, allein dies ist nicht der Fall, sondern durch den Absatz der die Uebersättigung bewirkenden Menge der Substanz auf den Krystall wird seine nächste Umgebung spezifisch etwas leichter, wird vielleicht auch durch die bei dem Uebergang in den festen Zustand frei werdende kleine Wärmemenge ein wenig erwärmt, und muss somit in die Höhe steigen, den schwereren Schichten der Lauge Platz machend, die nun ihrerseits noch übersättigt, an den Krystall wieder Substanz absetzen, und dadurch leichter geworden, ebenfalls nun in die Höhe steigen u. s. f.*). Man sieht also, dass durch diese Art der Strömung ein fortwährend unterbrochenes Wachsen des Krystalls bedingt und dass hiermit die Möglichkeit einer aufeinanderfolgenden Anlagerung einzelner Lamellen gegeben ist. Dieselben setzen sich nun . . . immer an einer Kante des Krystalls an, und zwar ist es in den betreffenden Fällen die unterste.«

Ein Umstand, der dieser Erklärungsweise von Klocke entgegensteht, ist nun aber der, dass die Lamellenbildung sich keineswegs immer nach der Lage des Krystalls richtet, also nur wenig von der Schwerkraft beeinflusst werden kann und auch schon sehr deutlich bei dem Wachsthum mikroskopischer Krystalle eintritt unter Umständen, bei welchen von einem ruckweisen Strömen der Flüssigkeit in obigem Sinne nichts zu bemerken ist. Nur die Wachsthumsgeschwindigkeit scheint von Einfluss zu sein und damit erklärt sich auch die häufigere Entstehung an den unteren Theilen großer Krystalle, da sich diese in stärker übersättigten Schichten der Lösung befinden und in Folge dessen rascher wachsen.

Mir scheint die Ursache der Lamellenbildung allerdings gleichfalls in einer Strömung der Flüssigkeit zu liegen, welche zuweilen auch ruckweise werden kann, aber nicht auf der Wirkung der Schwerkraft, sondern vielmehr der der Oberflächenspannung beruht — der früher als Contaktbewegung bezeichneten Strömung.

Sehr schön lässt sich diese Strömung der Flüssigkeit gegen die Krystalloberfläche in Folge von Adhäsionswirkungen bei einer krystallisirenden Lösung von Phenylchinolin in Benzol erkennen. In der Nähe der wachsenden Krystallecken beobachtet man nämlich (an Schlieren)

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. I, pag. 12.

wirbelförmige Bewegungen, wie sie in Fig. 172 angedeutet sind. Jedem Wirbel entspricht in Folge vermehrter Stoffzufuhr ein höckerartiger Auswuchs der Krystalloberfläche, welcher ebenso wie die Wirbel seinen Standort fortwährend wechselt, sich von der wachsenden Spitze entfernend. So scheinen sich während des Wachsens fortwährend Schuppen und Blättchen über die Krystalloberfläche (in der Richtung der nach unten zielenden Pfeile) hinzuschieben, und die Oberfläche kann sich in Folge davon nicht eben ausbilden, sondern muss gestreift werden. (O. L. 1885.)



Fig. 172.

Die Existenz solcher Wirbelbewegungen kann sehr auffallend erscheinen, da es sich doch nur um Berührung zweier Körper, nämlich des Krystalls und der Lösung handelt, während doch zum Entstehen der Contaktbewegung Berührung von drei Körpern nöthig ist. Das Merkwürdige verschwindet indess, wenn man berücksichtigt, dass die Lösung dicht an der Oberfläche des Krystalls eine andere, nämlich weniger concentrirte ist, als in weiterer Entfernung davon. Wenn nun durch irgend eine zufällige Störung an einer Stelle die regelmäßige Hofbildung um den Krystall gestört wird, so dass die äußere concentrirtere Lösung der Krystalloberfläche nahe kommt, so kann sich diese auf dem Krystall ausbreiten, wenn ihre Oberflächenspannung an der Grenze gegen den Krystall kleiner ist, als die Oberflächenspannung der minder concentrirten Lösung am Krystall. Es erscheint dies wohl möglich, da der Unterschied zwischen stark concentrirter Lösung und der Masse des Krystalls jedenfalls geringer ist, als der zwischen weniger concentrirter Lösung und Krystall, und die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Körper um so geringer ist, je näher dieselben verwandt sind, bei völlig gleichartigen Körpern ja, wie früher besprochen, geradezu gleich Null wird.

Für einen speziellen Fall, nämlich für Salzlösungen und Wasser (oder weniger concentrirte Salzlösung), welche an der Oberfläche von Glas (oder eines Salzkrystalls) in Berührung kommen, hat übrigens Quincke (1877) aus der Größe der Oberflächenspannungen durch Rechnung nachgewiesen, dass (bei Ausschluss von Luft) die Salzlösung sich an der Oberfläche des Glases ausbreiten und das Wasser davon verdrängen muss und zwar um so energischer, je concentrirter sie ist.

Eine höchst eigenthümliche Erscheinung beobachtete ich bei Styphninsäure, als der wässrigen Lösung Benzol zugesetzt wurde. Es setzten sich alsdann an die beim Erkalten der heißen Lösung entstehenden gewöhnlichen hexagonalen Krystalle äußerst feine, oft sehr lange, haarförmige Nadeln an und zwar in ganz regelmässiger Stellung, nämlich in der Richtung der Prismenaxe und senkrecht dazu (Fig. 173, nach einer Photographie), und zwar im letzteren Falle senkrecht zu den Prismen-

flächen (Fig. 174). Manchmal erstreckten sich diese Nadeln in schnurgerader Richtung durch das ganze Gesichtsfeld, sehr häufig bogen sie aber schon nach kurzem Wachsthum in scharfem Winkel um, in rechten



Fig. 173.

Winkeln bei den auf der Prismenfläche liegenden Exemplaren, in Winkeln von 120° dagegen bei den auf der Basis stehenden. Lange Zeit versuchte ich vergebens eine Umwandlung der einen in die andere Art von Krystallen zu beobachten; allein auch nicht einmal eine Verschiedenheit der Löslichkeit oder des optischen Verhaltens ließ sich erkennen. Eine zufällige Beobachtung führte endlich zur Erkennung des wahren gegenseitigen Zusammenhanges. Bei besonders groß ausgebildeten Exemplaren zeigte sich nämlich an jedem Ende eines der haarförmigen Krystalle eine halbkugelförmige Rundung oder knöpfchenförmige Verdickung, die sich bei näherer Prüfung als ein kleines anhängendes Tröpfchen herausstellte, aus welchem der Krystall gewissermaßen herauswuchs und welches bei fortschreitender Krystallisation vor dem Krystall hergeschoben wurde (Fig. 175, nach einer Photographie). Dasselbe saugte gewissermaßen den Stoff aus der Lösung auf und führte ihn der wachsenden Spitze zu, so dass diese sich an der Stelle, wo das Tröpfchen aufsaß, ganz unverhältnismäßig zu einem haarförmigen Krystall von gleichem Durchmesser vergrößerte. Wurde das Tröpfchen durch eine lebhafte Strömung der übrigen Flüssigkeit zur Seite gedrängt, so bildete

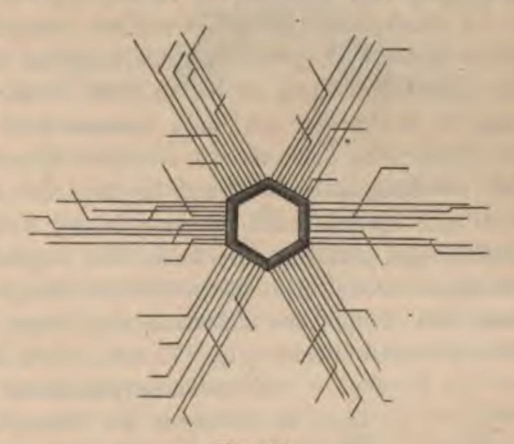


Fig. 174.



Fig. 175.

sich natürlich nun dort ein Ansatz; durch diesen aber wurde das Tröpfchen wieder angezogen und so musste sich, wie beobachtet wurde, die Wachsthumsrichtung plötzlich ändern, also eine Knickung entstehen (Fig. 176 *b*, *c*). Nun war auch die Substanz dieser nadelförmigen Krystalle nicht mehr zweifelhaft; sie sind, wie dies auch das optische Verhalten lehrte, völlig identisch mit den anderen, und nur Missbildungen, hervorgerufen durch das Ansetzen der Tröpfchen, welche jedenfalls als eine sehr benzolreiche Lösung anzusehen sind, während die übrige Flüssigkeit reicher an Wasser ist. Wurde Alkohol beigemischt, so verschwand die Erscheinung, sie trat aber alsbald wieder hervor, wenn von Neuem mit Wasser verdünnt wurde, und zwar konnte man dann sehr gut den Uebergang der gewöhnlichen Form in die haarartige beobachten, welcher genau der obigen Erklärung entsprechend immer da erfolgte, wo sich Tröpfchen an die Krystalle anlagerten. (Fig. 176 *a*.)

Fig. 176.

Wenn nun auch hiernach klar ist, dass die Tröpfchen nothwendige Bedingung und Ursache der Entstehung der haarförmigen Gebilde sind, so ist damit doch noch nicht erklärt, weshalb sie in solcher eigenthümlicher Weise wirken. Die einzige mögliche Erklärung scheint mir wieder die Contaktbewegung zu bieten. Die Tröpfchen stehen auf der Vorderseite in Berührung mit stark concentrirter unveränderter Lösung, auf der Hinterseite d. h. da wo sie dem Krystallhaar angelagert sind, mit der mindergesättigten Lösung im Hofe des Krystalls. Vermuthlich entsteht nun eine Contaktbewegung in der Art, dass die hoch concentrirte Lösung sich auf der Oberfläche des Tröpfchens und des Krystalls auszubreiten sucht, also mit großer Lebhaftigkeit fortwährend der Vorderseite des Tröpfchens zuströmt und dann längs der Krystalloberfläche sich wieder entfernt. (Fig. 177 *a*, *b*.) Das Benzoltröpfchen vermag nun weit mehr Styphninsäure aufzulösen als das Wasser, in welchem die Substanz relativ wenig löslich ist; die an dem Tröpfchen vorbeiströmende übersättigte wässrige Lösung wird also ihren Ueberschuss an festem Stoff leicht an das Benzoltröpfchen abgeben, während von der hinteren Seite her der wachsende Krystall dem Tröpfchen alle zugeführte Substanz wieder entzieht, und zwar sehr rasch, da die Wachsthumsgeschwindigkeit der Styphninsäure in Benzol wesentlich größer ist als in Wasser. So wird es begreiflich, wie die von dem Tröpfchen bedeckte Stelle des Krystalls weit lebhafter wachsen muss als eine andere und wie schließlich darunter ein langer haarförmiger Fortsatz entsteht, dessen Durchmesser dem des Tröpfchens entspricht und der auch seine Richtung ändert, wenn das Tröpfchen zur Seite gleitet.





Fig. 177.

Sehr häufig lässt sich die Entstehung haarförmiger Krystalle — Trichiten wie sie kurz benannt werden — auch ganz ohne Mitwirkung derartiger Tröpfchen beobachten. Einen Fall dieser Art beobachtete ich einmal in besonders auffälliger Weise bei Chlorkalium, dessen Lösung durch Pottasche verunreinigt war. Zunächst bildeten sich, wie gewöhnlich, große klare Würfel, allmählich aber entstanden ganz vereinzelt auf der Oberfläche derselben da und dort senkrecht stehende, äußerst feine Haare, die sich sehr langsam allmählich verdickten und sich dabei deutlich ebenfalls als krystallisirtes Chlorkalium erwiesen, da die Begrenzungsflächen denen des Würfels parallel waren und im polarisirten Lichte keinerlei Doppelbrechung beobachtet wurde. Die Verdickung erfolgte zunächst knopfartig am Ende der Haare und schritt von hier aus gegen die Basis fort (Fig. 178, *a*—*c*), vermuthlich deshalb, weil in der Nähe der letzteren durch die Contaktbewegung, welche wohl auch hier als Ursache der Haarbildung zu betrachten ist, zuviel minder concentrirte Lösung angehäuft war. Fig. 179 zeigt nach einer Photographie die Form eines derartigen Krystalls nach Beendigung des Wachsthums.

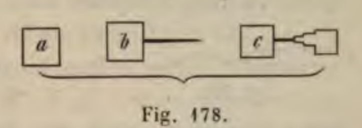


Fig. 178.


Fig. 179.

Zu denjenigen Substanzen, welche die Trichitenbildung ganz besonders leicht zeigen, gehören solche, welche schon an sich einen nadelförmigen Habitus haben. Bei Krystallisation derselben unter dem Mikroskop sieht man fast in der Regel neben den dicken prismatischen Krystallen sich auch ungemein feine haarförmige entwickeln, welche oft nur bei Anwendung sehr starker Vergrößerung überhaupt erkannt werden können. Nach einiger Zeit verdicken sie sich und wachsen schließlich zu ganz normalen Krystallen aus. Die plötzliche Verdickung von Trichiten zeigen sehr schön:

1) Amidoazobenzol. — Aus Benzol entstehen monosymmetrische Krystalle begrenzt von Basis, Orthopinakoid, zwei Hemidomen, Prisma und einem Klinodoma. Zuweilen ist die Dicke der nach der Basis ausgebildeten Krystalle längere Zeit nach ihrem Entstehen noch fast verschwindend und erst ganz plötzlich beginnt von den Kanten (der Hemidomen) aus ein rasches Wachsthum, gewissermaßen ein Ueberschieben von Blättchen, wodurch mit einem Male die Dicke der Krystalle auf das Zehnfache steigt, während die übrigen Dimensionen fast ungeändert bleiben. (O. L. 1882.)

2) Dinitroparakresol. — Dann und wann wurde bei diesem Präparat die plötzliche Verdickung sehr schön beobachtet. Erst bildeten sich sehr dünne fast haarförmige Krystalle, dann entstand plötzlich an einem Punkte eine Verdickung und breitete sich gegen die wachsende Spitze zu aus, während ihres Fortschreitens den Krystall gerade richtend, so als ob zwei starre Schienen beiderseits an demselben hingeschoben würden. (Fig. 180.) (O. L. 1881.)

Fig. 180.

3) Meta-Toluylendiamin. — Wie bereits früher erwähnt, zeigt die Substanz hemimorphe Ausbildung, das eine Ende der Prismen ist gerundet und wächst langsam, das andere ist scharf und wächst rasch. Das Wachsthum geschieht durch Ueberschieben von Lamellen, welche sich (scheinbar) stets von dem wachsenden scharfen Ende nach dem gerundeten fortschieben. Bei trichitenartig ausgebildeten Krystallen entsteht häufig am wachsenden Ende plötzlich eine keulenförmige Verdickung. Wächst diese nun weiter, so sind die Lamellen nicht im Stande über das gerundete Ende vorzudringen und der ganzen Länge des Trichiten entlang zu gleiten. In solchem Falle resultirt ein eigenthümlicher gestielter Krystall, welcher nur am dicken Ende weiterwächst (Fig. 181 *a*). Bei Anwendung von stark wasserhaltigem Alkohol gehen die Trichiten häufig von einem Punkte aus, wie Fig. 181 *b* zeigt, und es entsteht so ein Gebilde, welches gewisse Aehnlichkeit mit gestielten Diatomeen besitzt. (O. L. 1882.)



Fig. 181.

Die Entstehungsursache der Trichiten ist vermuthlich in allen diesen Fällen die gleiche, nämlich eine nicht sichtbare Contaktbewegung der Flüssigkeit am Ende der Krystalle, freilich ohne Vermittlung von Tröpfchen, wie sie bei Styphninsäure angegeben wurde. Dass eine solche möglich ist, folgt aus dem auf S. 356 angegebenen Resultate von Quincke, dass wenn verschieden concentrirte Lösungen desselben Salzes an Glas (somit wohl auch an der Krystalloberfläche) bei Ausschluss von Luft in Berührung sind, sich die stärker concentrirte auf dem Glase (Krystalle) auszubreiten strebt. Wie früher nachgewiesen, reicht die stark concentrirte Lösung bei ruhender Flüssigkeit, also ungestörter Hofbildung, am nächsten gegen den Krystall heran, da wo derselbe am meisten zugespitzt ist, bei einem nadelförmigen Krystall also an beiden Enden. Man kann sich nun leicht denken, dass durch eine zufällige Erschütterung der Flüssigkeit oder in anderer Weise der normale Verlauf der Niveauflächen der Concentration gestört wird, dass also wie schon oben bei der Lamellenbildung erörtert, die hoch concentrirte Lösung an den Enden mit dem Krystall in Berührung kommt, wobei dieser nicht rasch genug wachsen kann, um die Lösung in eine gesättigte zu verwandeln. Nun wird sich

also eine Strömung der hoch concentrirten Lösung gegen die wachsenden Enden der Nadel einstellen, welche diesen mehr Material zuführt als sie bewältigen können, so dass hier die Wachsthumsgeschwindigkeit den größten möglichen Werth erreichen muss, während dagegen die erschöpfte Lösung dem Trägheitsgesetze gemäß in gleicher Richtung weiter strömend sich rings um die Seitenflächen der Nadel herumlagert, so dass eine Vergrößerung der Querdimensionen unmöglich wird. Die Nadel wächst mit äußerster Geschwindigkeit in die Länge, Dickenzunahme ist nicht oder nur sehr langsam möglich und somit entsteht ein Gebilde, welches recht wohl, wie es oben geschehen, als haarförmiger Krystall oder Trichit bezeichnet werden kann. Man kann also sagen, dass Skelettbildung eintritt, wenn die Höfe um die Krystalle sich ruhig entwickeln können, dagegen Trichitenbildung, wenn die Lagerung der verschieden concentrirten Schichten um den Krystall durch Contaktbewegung an den Spitzen gestört wird. Die Höfe bei Skelett- und Trichitenbildung würden sich also in der Weise unterscheiden, wie es die Fig. 182 *a* und *b*, resp. 183 *a* und *b* für je zwei aufeinander folgende Phasen der Bildung darstellen. (O. L. 1883.)



Fig. 182.



Fig. 183.

Dass eine Substanz, deren Krystalle nicht nadelförmigen, sondern tafelförmigen Habitus besitzen, sich unter günstigen Umständen in ähnlicher Weise in Form ungemein dünner und weit ausgebreiteter Blättchen ausscheiden kann, erscheint nach der gegebenen Erklärung selbstverständlich; wir haben hier Contaktbewegung nicht nur an zwei Punkten, sondern längs des ganzen Randes der Tafel anzunehmen. Es muss nun aber schließlich hinzugefügt werden, dass die Existenz dieser Contaktbewegung noch nicht durch direkte Beobachtung beim Wachsen von Trichiten festgestellt wurde, was auch bei den äußerst geringen Dimensionen derselben sehr schwierig sein dürfte, dass also die gegebene Erklärung der Trichitenbildung immerhin mit Vorsicht aufgenommen werden muss, zumal da die Trichitenbildung gewöhnlich noch von anderen Erscheinungen begleitet ist, die im folgenden Kapitel besprochen werden sollen und deren Erklärung bis jetzt ebenfalls noch höchst unsicher ist.

Im Vorigen wurde die Bezeichnung Trichiten für haarförmige Krystalle ohne weitere Angabe über die Geschichte des Wortes eingeführt. Genau im obigen Sinne wurde das Wort wohl zuerst von mir selbst gebraucht, indess findet man es auch schon häufig in älteren petrographischen Schriften gebraucht und zwar zuerst von Z i r k e l. Schon 1862 hatte H.

Fischer die innere Beschaffenheit des Pechsteins mit Hülfe scharfer Lupen untersucht und hielt denselben auf Grund dieser Beobachtungen für ein Produkt der Entglasung. Im folgenden Jahre veröffentlichte Zirkel seine wichtigen mikroskopischen Gesteinsstudien, bei welchen er sowohl den Pechstein wie auch andere Gesteine behandelt, auch eine Anleitung zur Herstellung der für die Beobachtung nöthigen Dünnschliffe giebt*).

Im Jahre 1864 erschien eine weitere interessante Abhandlung von H. Vogelsang über die krystallinischen Gebilde in Schlacken und bald darauf erschienen die umfassenderen Arbeiten der beiden Forscher, welche für die nun rasch sich entwickelnde Methode der mikroskopischen Gesteinsuntersuchung bahnbrechend waren, das Lehrbuch der Petrographie von Zirkel 1866 und H. Vogelsang's Philosophie der Geologie und mikroskopische Gesteinsstudien, Bonn, 1867. In diesem Werke führte Vogelsang zum ersten Male die Bezeichnung »Mikrolithe« für die kleinen in Schlacken, Pechsteinen etc. auftretenden Kryställchen ein und in einer folgenden Arbeit (1867) theilte Zirkel die Mikrolithe ein in Belonite und Trichite.

Die betreffende Stelle lautet: »Das in den hyalinen und semihyalinen Gesteinen weitaus am häufigsten vorkommende mikroskopische Produkt der Entglasung sind schmale, bald länger, bald kürzer nadelförmige, gewöhnlich farblose Kryställchen. . . . Die Länge derselben ist verschieden, übersteigt aber selten 0,015 mm, während ihre Breite gewöhnlich zwischen 0,001 und 0,002 mm schwankt. Eine auffallende Erscheinung ist es, dass durchgehends in einem und demselben Dünnschliff die oft millionenweise ausgeschiedenen Nädelchen fast sämmtlich dieselbe Länge und Breite aufweisen. . . . Um diese mikroskopischen nadel- oder stachelförmigen Kryställchen in der Folge kurz zu bezeichnen, sei dafür der Name Belonit (von βελόνη, die Nadel) gewählt, der sich lediglich an ihre Gestalt (nicht Substanz) anknüpft. . . .

»Ebenfalls weit verbreitet, aber dennoch den Beloniten an Häufigkeit bedeutend nachstehend, erscheinen in den glasigen Gesteinen lange und außerordentlich dünne (bis zu 0,0005 mm) Krystalle, welche einem schwarzen Haar überaus ähnlich sehen. . . . Wegen der angedeuteten Aehnlichkeit seien diese Krystalle auf den folgenden Blättern kurzweg als Trichite bezeichnet. . . . Die Krümmung ist bald leichter, bald stärker, fast $^3/_4$ eines Kreises beschreibend, bald schleifenförmig, selbst nahezu 8 ähnlich. Manche Trichite sind unter scharfen Winkeln mehrfach zickzackartig oder blitzähnlich geknickt, dann wieder gerade gezogen, oder einfach krumm gebogen, auch stellenweise in einzelne hinter einander-

*) Ueber die ältere Literatur siehe H. Fischer, Chronologischer Ueberblick über die allmähliche Einführung der Mikroskopie in das Studium der Mineralogie u. s. w. Freiburg i. B. 1868.

liegende kurze Glieder (wie auch bei den Beloniten der Fall) aufgelöst, dann wieder als zusammenhängender Strich sich fortsetzend. So absonderlich gestaltete, gewundene und verdrehte Trichite liegen hier isolirt in der Glasmasse, dort ist eine ganze Menge derselben mit einem Ende verbunden, während die andern Enden nach allen Richtungen geschweift sind. Sehr häufig sind dieselben um ein opakes, dickes schwarzes Korn, wohl Magneteisen, versammelt und es zeigen sich Gestalten, die mit einer vielbeinigen Spinne manche Aehnlichkeit haben; mitunter sind auch noch die einzelnen Haare mit kleinen schwarzen Körnchen besetzt. Die so gewundenen Trichite sind übrigens an ihren Enden nicht in eine Spitze ausgezogen, sondern endigen plötzlich mit derselben Dicke. Bei sehr starker Vergrößerung sieht man, dass die Seitenränder der Trichite bisweilen fein wellig gewunden sind. Diese ungemein sonderbaren Gestaltungen sind bei Gebilden, deren Krystallnatur kaum zweifelhaft sein kann, recht merkwürdig. Im Allgemeinen scheint es, dass die Trichite sich weit mehr in farblosen oder ganz leicht grauen als in grünlichen Gläsern finden.«

Man sieht hieraus, dass die Bezeichnung Trichite ursprünglich eine etwas andere Bedeutung hatte, als ihr oben beigelegt wurde. Da indess die von Zirkel und Anderen beobachteten Trichiten auch Trichiten im oben näher bezeichneten Sinne sind, so hielt ich es für unnöthig, einen neuen Namen für diese Gebilde einzuführen. Der Ausdruck Belonite ist vom physikalischen Standpunkte betrachtet durchaus überflüssig, da damit mehr oder minder vollkommene Kryställchen einer Substanz gemeint sind, die unter den betreffenden Umständen nur in sehr kleinen Dimensionen auftritt.

Aus der von Zirkel gegebenen Beschreibung der Trichiten ersehen wir nun aber weiter, dass dieselben außer der dünn haarförmigen Ausbildung noch andere Eigenthümlichkeiten aufweisen, nämlich die der Krümmung, Knickung und Gliederung in einzelne Stäbchen. Vogelsang war der Meinung, dass die gegliederten Stäbchen durch gegenseitige Attraktion entstanden seien, ähnlich etwa wie magnetische Feilspähnecurven, wobei dann auch nicht sehr merkwürdig erscheinen würde, dass die Trichiten, die man sich dann allgemein als durch Aneinanderreihung kleiner Kryställchen entstanden zu denken hätte, bald gerade, bald in den merkwürdigsten Formen gekrümmt sind. Vogelsang versuchte auch an künstlichen Präparaten eine solche Attraktion wirklich nachzuweisen, doch wurde schon oben, pag. 335, bemerkt, dass alle Nachweise einer Fernewirkung bei Krystallen als verfehlt zu erachten sind.

Die Ursache der Krümmung und Gliederung der Trichiten muss also eine andere sein. Das Nächstliegende wäre wohl die Annahme, dass die zunächst äußerst fein geradlinig ausgebildeten Kryställchen durch

innere Strömungen in der Flüssigkeit gebogen werden, da sie ja in Folge ihrer geringen Dicke äußerst leicht biegsam sind oder dass durch Auftreten von Kräften*) an den schiefen Endflächen durch den Vorgang der Krystallisation selbst eine Druckcomponente erzeugt werde, welche die Krystalle biegen oder in einzelne Theile zu zerbrechen strebe. Obschon ich nun selbst früher glaubte, derartige äußere Einwirkungen auf die Krystalle als Ursache der beobachteten Erscheinungen beziehen zu können, bin ich später bei fortgesetzten Beobachtungen doch wieder vollständig davon zurückgekommen und halte die eigentliche Ursache für eine andere.

Vor Allem veranlasste mich hierzu das Auftreten von Spannungserscheinungen oder Wachsthumsanomalien bei Trichiten, selbst bei völlig gerader Ausbildung derselben. Eine Substanz, welche besonders geeignet ist zur Untersuchung völlig gerader Trichiten, ist das inaktive doppeltäpfelsaure Ammoniak**).

Aus der heißen erkaltenden Lösung in Wasser sieht man mit Hülfe des Mikroskops sowohl sehr große, wie auch ungemein fein trichitenartig ausgebildete Krystalle sich ausscheiden, von welchen die letzteren gewöhnlich mit der Zeit sich ebenfalls bis zu ähnlichen Dimensionen verdicken wie die ersteren.

Hierbei ist nun in erster Linie auffallend, dass die Trichiten auf den Seitenflächen eine weit geringere Wachsthumsgeschwindigkeit besitzen, als die großen Krystalle. Die oben angegebene Umhüllung der Seitentheile der Trichiten mit stoffärmerer Lösung kann kaum die einzige Ursache der mangelnden Dickenzunahme sein, wie sich ohne Weiteres dann erkennen lässt, wenn ein Trichit in gekreuzter Lage auf einem dicken Krystall liegt. Letzterer wächst ganz regelmäßig weiter und nimmt rasch und allenthalben gleichmäßig an Dicke zu, während der Trichit, abgesehen von den Enden, vollkommen träge bleibt und selbst ringsum von dem dicken Krystall umwachsen werden kann.

Hierzu kommt noch eine zweite Beobachtung, die schon vor längerer Zeit von Nicklès (1848) gemacht wurde, dass nämlich das zweifach äpfelsaure Ammoniak seine Krystallwinkel ändert, wenn es aus Lösungen krystallisirt, die verschieden rein sind. Diese Aenderungen sind so groß, dass die Kantenwinkel des rhombischen Prismas von 70° 55′ bis zu 73° schwanken können.

Aehnliche Winkelschwankungen sind auch bei anderen Krystallen

---

*) Wie wir sie oben, pag. 345, beim Wachsen von Chlorkaliumkrystallen auf Kieselsäuregallerte u. s. w. kennen lernten.

**) Ich verdanke das Präparat Herrn van't Hoff, welcher mich darauf aufmerksam machte, dass vielleicht eine Zerspaltung des neutralen Salzes durch Temperaturerhöhung in rechts- und linksdrehendes mikroskopisch nachweisbar sei, was sich aber nicht bestätigte.

beobachtet, z. B. bei Quercit, auf welchen ich von Arzruni aufmerksam gemacht wurde.

Eine weitere, wie mir scheint, hierhergehörige Thatsache ist von v. Zepharovich (1887) in neuester Zeit bei Mannit beobachtet. An zwei verschieden dargestellten Präparaten, welche, wie die chemische Analyse ergab, genau identisch zusammengesetzt waren, fanden sich erhebliche Differenzen der Winkel und optischen Eigenschaften.

Die charakteristischen Merkmale der heteromorphen Mannitkrystalle waren nämlich:

	(*A*)	(*B*)
$a:b:c$	0,47 : 1 : 0,52	0,51 : 1 : 0,66
(012):(010)	75° 25½′	71° 47¾′
(110):(010)	64° 44½′	62° 53′
(120):(010)	46° 39¾′	44° 19′
E. d. opt. A.	(001)	(100)
$2E$	100° ca.	71° 30′

Spaltbarkeit, erste Bisectrix und Dispersion waren bei beiden gleich.

Das Präparat (*A*) war früher bereits von Schabus gemessen und die Darstellungsweise desselben ist nicht bekannt. Beim Umkrystallisiren erhielt v. Zepharovich stets Krystalle der anderen Art (*B*), auch gelang es ihm auf keine Weise, aus den Lösungen des reinen Salzes die zweite Form wieder zu erhalten.

Hiernach ist es nicht möglich, zu untersuchen, ob nur diese beiden Formen existiren oder ob sie, ähnlich wie die Formen des doppeltäpfelsauren Ammoniaks, durch unendlich viele Zwischenformen stetig miteinander verbunden sind. v. Zepharovich ist der ersteren Ansicht und nennt deshalb die Substanz dimorph; ich selbst halte vielmehr die zweite Auffassung für die richtigere und zwar aus folgenden Gründen:

1) Es wurde bei den beiden Präparaten, welche mir Herr v. Zepharovich freundlichst zur Untersuchung übersandte, nicht die mindeste Differenz der Schmelzpunkte constatirt.

2) Jedes derselben wuchs in dem Schmelzfluss oder in der Lösung des anderen ganz unverändert weiter.

3) Wie auch die Präparate erhitzt oder gepresst werden mochten, es ließ sich keine Umwandlung des einen in das andere nachweisen.

4) Ebenso wie das doppeltäpfelsaure Ammoniak ist der Mannit ein ausgezeichnetes Beispiel von Trichitenbildung.

Hiernach glaube ich, dass das eine, ältere Präparat aus einer unreinen Lösung krystallisirt ist, welche Trichitenbildung besonders beförderte, so dass die Krystalle als verdickte Trichiten zu betrachten sind, während die aus gewöhnlichen Lösungen entstehenden meist von Anfang an vollkommen gebildet sind.

Ganz besonders merkwürdig ist, dass auch die optischen Eigenschaften der beiden Mannitpräparate durchaus verschieden sind, was sich nur erklären lässt, wenn innere Spannungen in den Krystallen vorhanden sind. Es würden somit auch ganz gerade ausgebildete Trichiten innere Spannungen besitzen, wie sie den gekrümmten, wie alsbald noch näher ausgeführt werden soll, sicher zukommen.

Mir ist nur eine einzige Annahme bekannt, welche diese eigenthümlichen Eigenschaften der Trichiten einigermaßen verständlich machen würde, nämlich die Annahme der Einwirkung der Oberflächenspannung der Krystalle.

Bereits Quincke (1877) spricht sich dahin aus, dass auch an der Oberfläche fester Körper eine Oberflächenspannung, ähnlich wie bei Tropfen von Flüssigkeiten, existire und vielleicht ist dieselbe noch erheblich größer. Diese Oberflächenspannung hat das Streben, die Form des Krystalls zu einer Kugel abzurunden, es werden alle Ecken und Kanten des Krystalls nach innen gezogen und zwar um so stärker, je mehr sie zugespitzt oder zugeschärft sind.

Wäre die Masse des Krystalls sehr weich, so würde sie den Druckkräften nachgeben, unter gewöhnlichen Umständen ist aber die Verschiebungselasticität ausreichend, diese Wirkung der Oberflächenspannung unmöglich zu machen. Sollten vielleicht bei den durch die oben erwähnten Einflüsse (Contaktbewegungen) äußerst dünn haarförmig oder lamellenartig ausgebildeten Krystallen die Verhältnisse anders liegen? Bei der äußerst großen Biegsamkeit dieser Kryställchen, die man in manchen Fällen leicht, z. B. durch Verschiebung des Deckglases auf dem Objektträger, zur Spirale rollen kann, wäre eine derartige Wirkung nicht undenkbar. Die Kräfte der Oberflächenspannung bleiben gleichgroß, mag der Krystall groß oder klein ausgebildet sein; der Widerstand der Verschiebungselasticität nimmt aber rasch ab, wenn sich die Dimensionen des Krystalls verringern. Ob indess diese Anschauung richtig ist, muss bis zur Beibringung direkter Beweise unentschieden bleiben.

Ist einmal ein Trichit gekrümmt oder in Bezug auf die Winkel deformirt, so ist die Entstehung von Spannungen leicht erklärlich. Die neu sich ansetzende Substanz ist genöthigt, sich ebenfalls in gebogenen Schichten anzulegen; wenn aber gebogene Federn eine nach der anderen zu einem Ganzen verbunden werden, dann vereinigt die so entstehende zusammengesetzte Feder schließlich die Kräfte aller einzelnen und die Wirkung kann eine enorm starke werden. Bei den Trichiten geht die Wirkung so weit, dass bei genügender Verdickung der Krystall schließlich zerspringt und so finden denn auch Zirkel's gegliederte Trichiten ihre einfache Erklärung.

Nachfolgend gebe ich eine Zusammenstellung von Strukturanomalien

von Krystallen, die mir alle auf dieselbe Ursache wie die Krümmung und das Zerspringen von Trichiten zurückführbar scheinen, insbesondere auch diejenigen Fälle, welche schon in meiner ersten Arbeit als Beispiele angeführt sind. Trichitenbildungen sind eine ebenso allgemeine Eigenthümlichkeit der krystallisirenden Substanzen, wie Skelettbildungen, und für Denjenigen, der sich häufiger mit mikroskopischen Krystalluntersuchungen beschäftigt, dürfte es schwer sein, eine Substanz zu finden, bei der ähnliche Bildungen nicht oder nur in sehr geringem Maße zu beobachten sind.

Ist die gegebene Erklärung, welche sich auf den vermutheten Einfluss der Oberflächenspannung stützt, richtig, so muss überhaupt jeder Krystall, mag er ursprünglich trichitisch oder skelettartig oder gar nicht verzerrt gewesen sein, irgend welche Störungen der Struktur aufweisen, da stets, so lange der Krystall noch sehr klein ist, die Oberflächenspannung irgend eine Deformation hervorbringen wird. Bei den ursprünglich trichitenartig gebildeten Krystallen wird nur die Wirkung eine erheblich stärkere sein, während sie bei vollkommenen Krystallen eine nahezu verschwindende ist.

In der That ist Jedem, der sich mit krystallographischen Messungen beschäftigt hat, bekannt, dass selbst anscheinend sehr vollkommene Krystalle durchaus nicht so vollkommen sind, wie man meinen könnte, dass die Flächen da und dort schwach ein- oder ausspringende Winkel zeigen und auf dem Goniometer mehrfache Reflexe geben, und dass selbst die Spaltungsflächen nicht immer ganz eben sind. Frankenheim giebt an, dass bei weicheren Substanzen die beobachteten Werthe der Winkel untereinander und von den berechneten fast niemals weniger als 10 bis 15 Minuten, oft wohl 30 Minuten abweichen und dass die Krümmung der Spaltungsrichtungen zuweilen mehrere Grade betrage.

Bei oktaedrischen Krystallen von Spinell fand Brauns (1887) die eigenthümliche Thatsache, dass die über die Ecken gemessenen Winkel etwas größer sind als die über die Kanten gemessenen. Er glaubt diese Erscheinung einem Einfluss der Schwerkraft zuschreiben zu können, was aber wenig wahrscheinlich ist.

Nach den Beobachtungen von Lavalle (1853) und Anderen scheinen große Krystalle rascher zu wachsen als kleine in derselben Lösung befindliche, wie dies auch ganz dem angegebenen Verhalten der Trichiten entsprechen würde.

Von ganz besonderem Interesse sind die Mittheilungen von v. Hauer, da sie sich auf außerordentlich reiches Erfahrungsmaterial gründen. Derselbe schreibt (1877):

»Manche Substanzen krystallisiren nur in kleinen Individuen deutlich. Sowie letztere in ihren Dimensionen zunehmen, bleiben einzelne

Partien in der Entwicklung zurück. Die Flächenumgrenzung wird von entstehenden Lücken unterbrochen. An solchen Stellen zeigen sich dann einspringende Winkel, auch ganz unregelmäßige Vertiefungen, die sich mit regellosen Krystallaggregaten ausfüllen, an anderen Partien entstehen nicht richtig darauf orientirte Ansätze, die constant wieder auftreten, wenn man sie abspaltet etc. Kurz, mit der Dauer des Wachsthums solcher Krystalle verschwindet successive der Typus eines einheitlichen, vollendet ausgebildeten Individuums.

»Beispiele solcher Substanzen sind: schwefelsaures, chlorsaures und dithionsaures Kalium, essigsaures Urankalium, Baryumchlorid.«

An einer anderen Stelle äußert sich v. Hauer (1877):

»Einen auffälligen Gegensatz zu den Körpern, deren Krystallisationsthätigkeit für Ausbildung einer Form ohne Defekte fast durch nichts gestört werden kann, stellt eine Serie von Substanzen dar, die außerordentlich empfindlich gegenüber der kleinsten Störung während ihres Krystallisationsprocesses sind. Es giebt deren, die, wenn ihre in einem ersten Anschusse entstandenen Krystalle ein einziges Mal aus der Ruhe durch Umwenden oder Wechsel der Lösung etc. gebracht werden, beim Weiterwachsen nie mehr zu einer an allen Seiten der Oberfläche sich zeigenden correkten Ausbildung gelangen, sondern sich meistens nur durch treppenförmige neue Ansätze vergrößern. . . . Jeder Versuch zur Heranbildung voluminöserer Krystalle von derlei Körpern scheitert. . . .

»Eine Substanz, welche vermöge der hier berührten Eigenthümlichkeiten jeden Versuch scheitern macht, im Wege des gewöhnlichen Aufziehens Krystalle unter Beibehaltung einer halbweg correkten Form zu erhalten, ist der Kalisalpeter. In einem ersten Anschusse aus den Uebersättigungszustand erreichenden Lösungen sieht man ganz wohlausgebildete Krystalle entstehen. Bei einem Versuche aber, sie weiter wachsen zu lassen, unter öfterem Umwenden der Krystalle, zeigt sich, dass sie fast jeden Tag eine andere Gestalt annehmen, immer unförmlicher werden, indem bald die eine, bald die andere Partie in der Volumszunahme voraneilt. . . .

»Die ganz eigenthümliche Eigenschaft, dass einzelne Partien des Krystalls die anderen in der Volumvergrößerung bedeutend überholen oder die Tendenz, Verzerrungen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite zu bilden, und zwar binnen kurzer Zeit an ein und demselben Krystalle, so dass die Gesammtform die wunderbarsten Veränderungen erleidet, ohne je zu einer vollendeteren Gestaltung gelangt zu sein, zeigt in prägnantester Weise Natriumplatinchlorid.

»Das ziemlich schwer lösliche salpetersaure Bleioxyd und dithionsaure Kali zeigen beim Versuche, sie weiterwachsen zu lassen, einen fortwährenden Wechsel in der Ausbildung der Kanten und Flächen, die

bald uneben und abgerundet, bald geschärft und spiegelnd erscheinen, aber immer nur theilweise, so dass gewissermaßen der Krystall nie fertig wird. Während nämlich der in der Ausbildung mangelhafte Theil sich ergänzt, ist an dem anderen, der gut ausgebildet war, in gleicher Zeit diese Gestaltung verschwunden.«

In manchen Fällen treten die Unvollkommenheiten immer nur auf ganz bestimmten Flächen auf, um so mehr, je größer die Krystalle werden, und es gelingt (nach v. Hauer) auf keine Weise, die Unvollkommenheiten zu beseitigen.

Kaliumnickelcyanür z. B. erhält stets trübe und gerippte Endflächen, während die Prismenflächen vollkommen eben und glänzend sind. Bei oxalsaurem Eisenoxydulkali ist stets ein Flächenpaar gestreift, arsensaures Kalium und phosphorsaures Ammonium erhalten beim Größerwerden stets trübe und gekrümmte Prismenflächen; ameisensaures Cadmium-Baryum erhält ebenfalls schon bei den kleinsten Exemplaren stark gestreifte Prismenflächen u. s. w.

Selbst der sonst vollkommen krystallisirende Alaun erhält unter Umständen erhebliche Störungen. So schreibt Klocke (1871):

»Auf den Rhombendodekaederflächen war häufig eine Längsstreifung zu bemerken, die mitunter in eine tiefe Furchung überging. In letzterem Falle konnte man verfolgen, dass die Furchen nicht senkrecht, sondern schräg in die Dodekaederflächen hineingingen, nämlich parallel den anliegenden Oktaederflächen. Jene waren somit dadurch entstanden, dass mehrere auf den Oktaederflächen aufliegende Schichten sich nicht vollständig berührten. Dieses letztere scheint nicht ganz selten vorzukommen, indem man häufig durch glatte Theile der Oktaederflächen die überdeckten und ausgeglichenen früheren Zeichnungen theilweise noch hindurchsieht, was nicht der Fall sein würde, wenn sich die neugebildete Schicht vollkommen an den Kern angeschlossen hätte. Ich war anfänglich der Meinung, dass dieser mangelhafte Anschluss nur dann bewirkt würde, wenn der Krystall in veränderter Lage weiterwachse, allein er fand sich auch bei sich gleichbleibender Lage desselben. Ich besitze ein Präparat, bei welchem sich bequem ein Streifchen Papier zwischen zwei solche Schichten eine Strecke weit einschieben lässt.«

Eine sehr merkwürdige Unvollkommenheit zeigt chlorsaures Kali. Die rhombischen Tafeln desselben erscheinen selbst in mikroskopisch kleiner Ausbildung stets fein gestreift. Auf größeren Exemplaren ruft die Streifung ein lebhaftes Irisiren hervor*). So berichtet Stolba (1864) von einem außerordentlich schönen Farbenspiel, welches große (bis 8 Zoll lange und breite und 1 Linie dicke) Platten von chlorsaurem Kali zeig-

*) Siehe auch oben pag. 215.

ten, welche beim Umkrystallisiren sehr großer Massen der warmen Salzlösung in großen Bleipfannen im Laufe einiger Wochen entstanden waren. Perlmutterglänzende prachtvolle Alaunwürfel waren nach demselben Autor von einem Färber erhalten worden bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung von gewöhnlichem Ammoniakalaun in einem Holzgefäße, in welchem sich zufällig ein verkohlter Holzpflock befand.

Es wäre möglich, dass es sich hier um Bildung von Zwillingslamellen in Folge der bei Verdickung und Geradestreckung von Trichiten auftretenden Spannungen handelte. Höchst wahrscheinlich beruht auf dieser Ursache die Zwillingsstreifung bei Chlorbaryum, welches nach O. Mügge (1888) ein ausgezeichnetes Beispiel für künstliche Zwillingsbildung durch Druck ist. Lässt man dasselbe aus stark übersättigter angesäuerter Lösung krystallisiren, so sieht man vielfach verbogene äußerst dünne Blättchen auftreten, welche sich allmählich unter heftigen Spannungserscheinungen gerade strecken. Es wäre geradezu merkwürdig, wenn diese Deformationen nicht zur Bildung von Zwillingslamellen Anlass geben würden.

E. Weiß (1884) berichtet von schraubenförmig gewundenen Haarkieskrystallen von Dillenburg, welche er in Analogie bringt zu den gewundenen Bergkrystallen aus der Schweiz.

Ferrocyankalium zeigt bei Bildung größerer Krystalltafeln in besonders auffallender Weise die Neigung, am Rande aufzublättern, so dass es nur sehr schwer gelingt, tadellose Krystalle von einiger Größe zu erhalten. Weder Grailich noch Des-Cloizeaux konnten homogene Krystalle erhalten. Wyrouboff (1869) bekam dagegen aus einer Lösung von chromsaurem Kali durchaus klare homogene Krystalle, welche aber nicht dem tetragonalen Habitus entsprechend einaxig, sondern zweiaxig waren, weshalb er die Substanz als monosymmetrisch betrachtet.

Brauns (1885) bestätigt das Ergebnis bei Krystallen, die aus vollkommen chemisch reiner Lösung dargestellt wurden und hält in Folge dessen die Annahme der monosymmetrischen Natur der Krystalle ebenfalls für die einzig zulässige. Vielleicht wäre aber doch denkbar, dass die Neigung zur Trichitenbildung auf das optische Verhalten nicht ohne Einfluss wäre.

Manche Substanzen, wie pyrotraubensaure Magnesia, methylschwefligsaures Kali, asparaginsaures Zink, weinsaures Antimonylbaryum u. a., können nach v. Hauer überhaupt nicht in auch nur einigermaßen gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Krystallinische Pulver dagegen, wie Ammonium-Platinchlorid und essigsaures Urannatrium, welche unter der Lupe scharfe Krystallformen erkennen lassen, können durch sehr langsame, d. h. mehrjährige Krystallisation in bedeutender Größe erhalten werden.

Das merkwürdigste Beispiel von unvollkommener Krystallbildung, von welchem v. Hauer (1878) berichtet, ist das Bittersalz, da bei diesem die Unvollkommenheiten wesentlich von dem Zustande der Reinheit der Lösung abhängen. Er schreibt darüber:

»Die Darstellung eines Bittersalzkrystalles mit gut ausgebildeten Endflächen aus der reinen Lösung dieser Verbindung gelingt nur bei einer sehr mäßigen Größe derselben. Eine halbwegs deutliche Ausbildung in dieser Beziehung ist eigentlich nur an Krystallen zu beobachten, welche einem »ersten Anschusse« entstammen, die sich demnach als isolirte Individuen beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten einer nicht ganz gesättigten Lösung gebildet hatten und in beiden Fällen unberührt belassen wurden, bis nicht eine Incrustation durch andere, neu sich bildende Stammkerne stattfand.

»In solcher Art entstandene Krystalle zeigen öfter an dem der Flüssigkeitsoberfläche zugekehrten Theile eine correkte Ausbildung, namentlich wenn der Krystallisationsprocess auf die zweitgenannte Art eingeleitet worden war. Versucht man aber die Krystalle nun, sei es durch öfteres Umwenden oder durch suspendirtes Wachsenlassen zur Entwicklung ringsum zu bringen, so gelingt dies unter gar keinen Umständen. Die Krystalle werden in dem Maße an ihren Enden unvollkommener, als sie an Volumen zunehmen, und nur die Prismenflächen verhalten sich regelrecht. An Stelle der Zuspitzungsflächen der rhombischen Prismen bilden sich Hohlräume, einspringende Winkel, einzelne Zacken, die ungleich in ihrer Ausdehnung fortschreiten, so dass der Typus eines einheitlichen Krystallindividuums daran gänzlich verloren geht. Dieses Resultat tritt ganz unfehlbar ein, welche Vorsicht man auch immer gebraucht, um die Volumsvergrößerung langsam und ungestört vor sich gehen zu lassen. Im Vergleich mit dem Verhalten anderer krystallisirbarer Körper giebt sich sonach in unzweideutigster Weise zu erkennen, dass das Bittersalz in die Klasse der mit wenig intensivem Krystallisationsvermögen begabten Verbindungen gehöre.

»Alle diese Verhältnisse ändern sich nun in wahrhaft überraschender Weise, wenn die Lösung von Magnesiumsulfat mit ein wenig Boraxlösung versetzt wurde. Die Einwirkung dieser Beimengung ist eine so mächtige auf das Bittersalz, dass dieses nunmehr in seiner Krystallisationsfähigkeit den diametralen Gegensatz dessen zeigt, wie wenn aus seiner reinen Lösung krystallisirend. Vergleicht man die Krystalle, die je aus reiner und boraxhaltiger Lösung entstehen, so ist kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden außer jener zu erkennen, welche sich aus den Winkelwerthsbestimmungen ergiebt, so sehr differiren sie in den meisten der übrigen Eigenschaften. Die aus boraxhaltiger Lösung ent-

standenen Krystalle kennzeichnen sich zunächst durch ihren gänzlich verschiedenen Habitus. Sie bilden sehr kurze und dicke Prismen, während die aus reiner Lösung entstehenden stets langgestreckt und daher schon bei kleinstem Volum nadelförmig sind. Bei gleicher Länge der Prismen besitzen in Folge dessen die aus boraxhaltiger Lösung entstandenen Krystalle zumeist das zwanzig- und dreißigfache im Gewicht, wie die aus reiner Lösung abgesetzten. Erstere sind außerdem auffällig durchsichtiger, härter und wohl auch dichter. Der markanteste Unterschied zeigt sich aber in der gesammten krystallinischen Ausbildung. Erstere Krystalle bilden den Typus dessen, was man unter Schönheit in der räumlichen Begrenzung durch Krystallflächen versteht, im Gegensatz zu den an ihren Enden stets verstümmelten Prismen, als welche sich größere Bittersalzkrystalle, wenn aus reiner Lösung entstanden, ohne Ausnahme erweisen. Ich habe solche Krystalle zu einer Größe von einigen Zollen im Durchmesser heranwachsen lassen, und sie conservirten ihre schöne Flächenumgrenzung, ohne einen Defekt zu zeigen. Ja, jeder absichtlich noch so verstümmelte Krystall ergänzt sich, in die boraxhaltige Lösung gebracht, in kürzester Zeit und adoptirt hierbei Flächen, die er früher nicht besaß, oder bringt andere zu bedeutendem Vorherrschen, wenn beides die geringste Stoffaufnahme zur raschen Ergänzung des Krystalles involvirt.

»In gleicher Weise ergänzt sich jeder noch so mangelhaft ausgebildete Krystall, welcher aus einer Lösung von Bittersalz entstand, in die boraxhaltige gebracht, in sehr kurzer Zeit. Hierbei gewahrte ich zwei Phänomene, welche für jeden Krystallogenetiker, wenn je überhaupt einmal beobachtet, zu den allerseltensten gehören, die sich bei Verfolgung der Vorgänge während des Aufbaues von Krystallen bemerken lassen. Es zeigte sich nämlich, dass an aus reiner Lösung entstandenen Bittersalzkrystallen, welche mit ihre ganze Masse durchsetzenden Sprüngen behaftet waren, wenn in die boraxhaltige Lösung gebracht, beim Weiterwachsen die Sprünge sich nicht fortsetzten. Man bemerkt überhaupt an solchen Krystallen eine deutliche Abgrenzung der neu entstandenen Hülle gegen den Kern, vermöge der höheren Durchsichtigkeit und Gleichförmigkeit in der Aggregation der Materie.

»Die zweite Erscheinung, welche für die außerordentlich gesteigerte Krystallisationsfähigkeit des Bittersalzes vermöge der gedachten Einwirkung Zeugnis giebt, bestand in folgendem Resultate: Krystalle von Bittersalz aus gewöhnlicher Lösung entstanden, mit tief einspringenden Winkeln an ihren Enden, so dass sie nur mehr ein Conglomerat von durch Juxtaposition an einander gereihten Individuen bildeten, wurden ausnahmslos in der boraxhaltigen Lösung mit einer krystallischen Hülle umgeben, welche sofort alle einspringenden Winkel zum Verschwinden

brachte und den eingelegten Kern zu einem prachtvoll ausgebildeten Krystall-Individuum umwandelte.

»... Es zeigte sich, dass solche vollkommene Krystalle in einer Lösung von reinem Bittersalz wohl an Volum zunahmen, aber zu ganz unförmlichen Massen sich gestalteten, indem die fehlenden Endausbildungsflächen nicht nur sich nicht ergänzten, sondern auch das vorhandene, gut ausgebildete Ende durch nicht concentrirt sich ansetzende Masse verstümmelt wurde. In die boraxhaltige Lösung gebracht, fand die Ergänzung in schönster Weise sofort statt. Genau dasselbe Resultat ergab sich bei Versuchen mit Krystallen, welche schon vom Beginn an aus boraxhaltiger Lösung so lange fortwachsen gelassen wurden, bis die Hülle des neuen Anschusses alle ihre Defekte, namentlich in den Endausbildungen, zum Verschwinden gebracht hatte. . . .

»In einer mit Borax reichlich dotirten Lösung entwickeln sich häufig Krystalle, welche sich durch einen ungemeinen Reichthum an Endflächen auszeichnen. . . . Wenn sich endlich in den Mutterlaugen der Krystalle die Menge des Borax sehr concentrirt, so verlieren die Endflächen der Krystalle ihr spiegelndes Ansehen und ihre Glätte. Sie zeigen halbkugelförmige oder wellenartige Erhöhungen oder von kleinen erhöhten Punkten ausgehende abfallende Kreise und geschlängelte seichte Furchen, und nur die Prismenflächen erhalten ihr unverändertes Ansehen. Diese Veränderungen an den Krystallen, die im gedachten Falle stets erscheinen, verschwinden sofort, wenn man die Krystalle in einer an Borax ärmeren Lösung wieder weiter wachsen lässt.«

v. Foullon, der die Versuche v. Hauer's fortsetzte, bemerkt noch: »Bei Krystallen, die in einer etwas boraxhaltigen Mutterlauge fortwachsen, werden auf den Pyramidenflächen kegelförmige Erhöhungen wahrnehmbar, die im großen Ganzen eine gewisse Gleichförmigkeit besitzen und in ihrer Ausbildung hauptsächlich durch ihre relative Lage auf der Fläche etwas abgeändert werden. Meist sind die Kegel äußerst flach, besitzen eine breite Basis und die Erhöhung der Spitze von der Ebene der Pyramidenfläche beträgt bei vielen nur Hundertstel eines Millimeters. Häufig sind mehrere solcher Kegel auf einer Fläche vorhanden, die sich dann an der Basis in der Ausbildung hindern, wodurch diese polygonale Umrisse erhält. Mit dem fortschreitenden Wachsthume des Krystalles nehmen sie an Höhe und Breite, wenn nicht durch andere gehindert, zu. Zwischen Spitze und Basis liegt ein System concentrisch angeordneter Absätze oder Stufen, wovon die erste um die Spitze gelagerte von dieser in den meisten Fällen ziemlich entfernt ist, auf welchem Zwischenraume die Mantelfläche fast immer regelmäßig entwickelt erscheint. Die größten Kegel erheben sich etwas über 1 mm über die Basis, letztere erreicht mehrere Centimeter Durchmesser. Bald verflachen

sie regelmässig, bald bildet die letzte Stufe einen starken Absatz, oder erheben sich diese wulstförmig u. s. w. Wo die Spitze nahe einer Kante liegt, werden die sie umgebenden Stufen an dieser abgeschnitten und sie selbst unregelmäßig. Die Kante zwischen zwei Flächen der herrschenden Hemipyramide erhöht sich in einem solchen Falle in der Mitte, wodurch sie eine convexe Krümmung in der durch sie gehenden Horizontalebene erhält.«

b) Streckung von Trichiten.

Bei mikroskopisch kleinen oder dünnen Krystallen treten Anomalien der Struktur wie schon eingangs erwähnt, weit auffallender hervor als bei großen. Sie beschränken sich hier nicht auf mehr oder minder unvollkommene Ausbildung einzelner Flächen, sondern der ganze Krystall erscheint stark verbogen oder verdreht und gleicht häufig viel mehr irgend einem organischen Gebilde, wie denn thatsächlich solche in der Natur vorkommende Missbildungen früher nicht selten mit Petrefakten verwechselt wurden.

Die ersten Beobachtungen der Gebilde während ihrer Entstehung rühren von Behrens her. Als Anhänger der Vogelsang'schen Krystallitentheorie hielt er dieselben ebenso wie die Krystallskelette für embryonale Zustände der Krystalle und stellte sie deshalb auch auf gleiche Stufe wie jene. Er erkannte aber bereits, dass die Zähigkeit des Lösungsmittels auf ihre Bildung ebenso wie auf die der Krystallskelette von wesentlichem Einfluss ist.

Außerdem findet Behrens auch in der Adhäsion des Glases eine Kraft, welche im Stande ist, die Krystallisationskraft in ihrer Wirkung zu hemmen, da nämlich dünne auf Glasplatten ausgebreitete Schichten bei raschem Verdampfen ähnliche Erscheinungen zeigen wie verdickte Lösungen; aber genau betrachtet ist diese Wirkung wohl nur eine indirekte, da, wie schon früher bemerkt wurde, durch das rasche Verdampfen in dünner Schicht vor Allem die Schnelligkeit der Krystallisation wesentlich erhöht wird, und weiter auch die Viskosität der Lösung rasch und beträchtlich anwächst.

Von meinen Beobachtungen (soweit nicht anders angegeben aus dem Jahre 1877) führe ich wieder nur solche an, welche am besten zur Veranschaulichung der Erscheinung dienen können, denn mehr oder weniger konnte ich dieselbe fast bei allen untersuchten Substanzen wahrnehmen.

1) Isohydrobenzoinbiacetat. — Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in eigenthümlichen krummen Krystallen, häufig einem zu einem Reife zusammengerollten Bande vergleichbar. (Fig. 184 *B*, *a* und *b*.) Solche Form behalten sie indess gewöhnlich nur, so lange sie noch

so dünn sind, dass sich Interferenzfarben zeigen. Beim Dickerwerden strecken sie sich immer mehr und mehr gerade und werden schließlich schöne regelmäßige rhombische Krystalle. Ausser der einen Art von Krümmung tritt meist noch eine zweite senkrecht zu dieser auf.

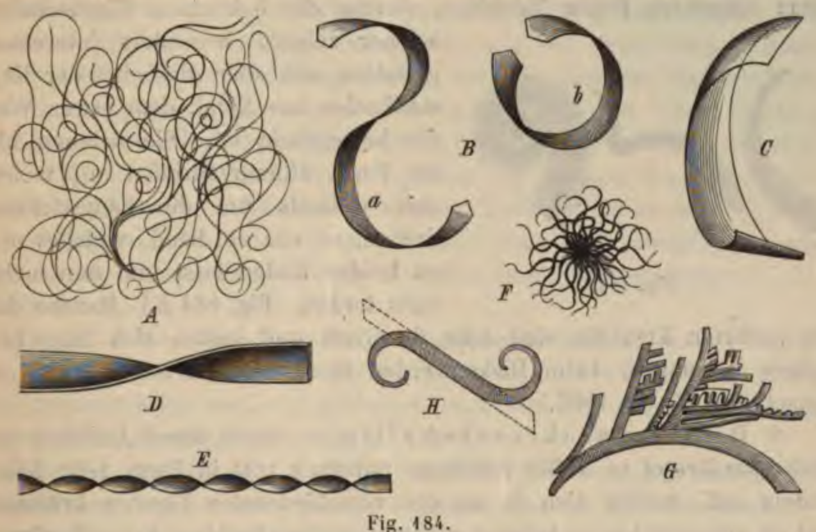


Fig. 184.

2) Chromchlorid mit Quecksilberchlorid. — Dampft man ein Gemenge dieser Stoffe in wässriger Lösung auf einem Objektträger unter Deckglas bis zu ziemlich großer Zähigkeit ein, so bilden sich beim Abkühlen sehr lange, aber äußerst dünne (unter 0,001 mm dicke) haarförmige Krystalle, die sich anfangs spiralförmig zusammen-, beim Dickerwerden dagegen wieder aufrollen. Während man bei dünnflüssigen Lösungen nur ganz gerade Nadeln erhält, nimmt unter solchen Umständen die Krystallmasse ein Aussehen an, wie es Fig. 184 *A* zeigt.

3) Kalibichromat. — Die bei rascher Krystallisation aus heißer Lösung sich ausscheidenden länglichen Blättchen verziehen sich wie Fig. 184 *D* zeigt windschief. Beim Dickerwerden erhalten sie zahlreiche Risse, die zu Ausgangspunkten neuer Lamellen werden.

4) Salpeter mit salpetersaurem Ammoniak. — Aus einer heiß gesättigten Lösung einer Mischung beider Salze erhält man beim Abkühlen sehr große makroskopische gekrümmte rhomboedrische Wachsthumsformen.

5) Schwefel. — Derselbe besitzt, wie schon oben pag. 195 besprochen wurde, eine labile krystallinische Modifikation, die man erhält bei raschem Abkühlen der auf dem Objektträger unter Deckglas stark erhitzten geschmolzenen Masse. Fig. 185 *a*—*c* (S. 376) zeigt gekrümmte Krystallskelette dieser labilen Modifikation.

6) Paraffin. — Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in Benzol oder Aceton entstehen blättchenförmige, doppeltbrechende Krystalle, welche fast sämmtlich gekrümmt und verbogen sind.

7) Carbostyril. — Die labilen Krystalle erscheinen häufig in Form ungemein feiner Trichiten, welche die bekannten Eigenschaften solcher zeigen. Besonders interessant gestalten sich aber diese bei der Krystallisation aus Xylol, dem etwas Wasser beigemischt ist. Sie nehmen hier die Form dünner Streifen an, welche sich vielmals um die Längsrichtung drehen, so wie ein Band, welches man an beiden Enden fasst und nun mehrmals tordirt. (Fig. 184 *E.*) Manche dieser tordirten Krystalle sind sehr dauerhaft und halten sich lange Zeit, andere bekommen beim Dickerwerden Risse und verzweigen sich an denselben. (O. L. 1887.)



Fig. 185.

8) Dinitroparakresol-Anilin. — Diese durch Auflösen von Dinitroparakresol in Anilin erhaltene Substanz tritt in Form sehr feiner Nadeln auf, welche sich in zu den verschiedensten Figuren krümmen und als ausgezeichnetes Beispiel gekrümmter haarförmiger Krystalle dienen können. Sie haben große Neigung, sich an fremde in der Lösung schwimmende Körperchen anzusetzen und bilden dann vielfach verschlungene Knäuel. (Fig. 184 *F.*) (O. L. 1881.)

9) Orthoquecksilberditolyl. — Aus stark mit Colophonium verdickter Lösung kann die labile Form leicht erhalten werden, falls die Krystallisation von selbst erfolgt und nicht durch Reiben eingeleitet wird. Der allgemeinen Regel entsprechend bilden sich dann, besonders mit zunehmender Viskosität in Folge fortschreitender Abkühlung, feingegliederte Skelette und auch stark gekrümmte Krystalle. Manche der letzteren sind fast kreisförmig gebogen und zeigen dementsprechend im polarisirten Lichte vier (drei) um 90° von einander entfernte dunkle Stellen, welche der Parallelstellung von Schwingungsrichtungen im Krystall mit denjenigen in den Nicols entsprechen. Die Endfläche hat meist solche Lage, dass der auf diese Endfläche beim Wachsen des Krystalls in dem zähen Medium resultirende Druck geeignet wäre, eine Krümmung in dem Sinne hervorzurufen, wie sie thatsächlich beobachtet wurde, doch kommt auch die entgegengesetzte Stellung vor. Bei der Unvollkommenheit, mit der sich die Endflächen ausbilden, ist die Entscheidung darüber oft schwierig, auch ist sehr wohl möglich, dass die Endfläche, so lange die Krystalle noch sehr dünn sind, eine andere Lage hat, als nach der Verdickung. (O. L. 1885.)

10) Amidoazobenzol. — Die Bildung sich krümmender und wieder geradestreckender Trichiten wurde besonders gut bei der mit Alkohol versetzten Lösung in Benzol beobachtet und auch bei reiner alkoholischer Lösung. (O. L. 1882.)

11) Triphenylmethan. — Bei den aus dem Schmelzfluss entstehenden größeren Krystallen kann man wie bei vielen andern Substanzen das Auftreten von Spannungen an den spontan entstehenden Sprüngen erkennen. Trichiten bilden sich zuweilen sehr schön aus den Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Krystalle werden dabei oft so dünn, dass sie selbst bei starken Vergrößerungen nur als äußerst dünne Haare erscheinen. Diese krümmen sich oft sehr stark, strecken sich dann aber plötzlich beim Dickerwerden gerade und oft mit solcher Gewalt, dass sie dabei in Stücke zerspringen. (O. L. 1881.)

12) Hydrochinon. — Bei der Sublimation bilden sich sehr dünne krummgewachsene monosymmetrische Blättchen, deren Geradestreckung beim Dickerwerden oft mit solcher Gewalt vor sich geht, dass sie in mehrere Stücke zerspringen. (O. L. 1877.)

13) Pikrinsaures Kali. — Durch Fällen von Pikrinsäure mit Aetzkalilösung erhält man einen aus langen, flachen, oft sehr beträchtlich gebogenen Krystallen bestehenden Niederschlag.

14) Zimmtsäure. — Die labile Modifikation von Zimmtsäure erscheint bei Krystallisation aus Alkohol sehr häufig in Form äußerst dünner Lamellen, die verschiedenartig z. B. so wie Fig. 184 *C* zeigt, gekrümmt und verbogen sind. (O. L. 1887.)

15) Chlorwasserstoffsaures Chrysoidin. — Bei Efflorescenz der Lösung in wässrigem Alkohol entstanden schöne Büschel schlangenförmig gewundener Krystalle, wie solche Fig. 186 zeigt. (O. L. 1881).



Fig. 186.

16) Dioxychinonparadicarbonsäureester. — Aus der Lösung in Petroleum erscheint die stabile Modifikation der Substanz in S-förmig gebogenen Kryställchen, bei welchen die Krümmung zu den natürlichen Endflächen (punktirt gezeichnet) in einer gesetzmäßigen Beziehung zu stehen scheint. (Fig. 184 *H*.)

17) Kohlensaures Kali, unter Uhrglas durch Alkohol aus concentrirter wässriger Lösung gefällt, scheidet sich, wohl in wasserhaltigem Zustande, in gekrümmten Skeletten aus, deren Krümmung in Fig. 184 *G* angedeutet ist.

18) Chlorbaryum. — Aus heiß gesättigter, mit etwas Salzsäure angesäuerter Lösung werden beim Abkühlen anfänglich vielfach verbogene sehr dünne Lamellen erhalten.

c) Verzweigung und Sphärolithenbildung.

Eine dem Mineralogen wohlbekannte, sehr häufig auftretende Erscheinung ist die, dass sich zahlreiche Kryställchen strahlenförmig um einen Punkt gruppiren oder in ähnlicher Weise dicht zusammengeschmiegt gewachsen sind, wie es z. B. bei den sogenannten Krystalldrusen der Fall ist. Man nahm früher allgemein an, dass solche Bildungen als Krystallaggregate aufzufassen seien, d. h. dass sich die einzelnen Kryställchen nacheinander oder gleichzeitig auf das gleiche Substrat angesetzt hätten oder dass sie etwa durch Flüssigkeitsströmungen zusammengetrieben an einer Stelle angehäuft und schließlich verwachsen seien.

Frankenheim äußert sich darüber: ».... Das andere Extrem besteht darin (das concentrisch strahlige), dass das dritte Individuum sich dem zweiten zwar nach ähnlichen Gesetzen anlegt, wie dieses dem ersten, aber ohne dem ersten parallel zu werden. ... Allmählich füllen sich die Zwischenräume, so dass das ganze Feld mit Stäben bedeckt wird, deren Zusammenhang nicht mehr kenntlich ist.«

Als Beispiele erwähnt Frankenheim: borsaures Ammoniak, weinsaures Natron, salpetersaures Strychnin und als besonders schön hippursauren Strontian.

Die erste Beobachtung bei künstlichen Kryställchen hat wohl Marchand (1841) bei Kalibichromat gemacht. Er schreibt: »Saures chromsaures Kali erscheint, wenn die Krystalle vollständig ausgebildet sind, als rechtwinklige vierseitige Tafeln, welche sehr unregelmäßig nach den beiden Dimensionen ausgedehnt sind. Bald sind sie völlig quadratisch, bald außerordentlich in die Länge gezogen, so dass sie selbst nadelförmig auftreten können. Dies geschieht besonders, wenn die Krystallisation sehr schnell vor sich geht und man beobachtet häufig, dass die Nadeln in eine starke Bewegung gerathen und sich heftig einander anziehen, sich aber ohne eine scheinbare Regelmäßigkeit nebeneinander gruppiren.«

Wenn nun auch anzunehmen ist, dass diese Beobachtung von Marchand zum Theil auf irriger Auffassung der thatsächlich stattfindenden Vorgänge beruhe, so ist eine derartige Anziehung von Krystallen doch nicht ganz ausgeschlossen, ja sie wird sogar gar nicht selten beobachtet, wenn man nämlich Krystalle untersucht, welche auf der Oberfläche der Lösung schwimmen können oder bei mikroskopischer Untersuchung der Verdunstung einer nicht bedeckten Schicht von Lösung auf einem Objektträger, wenn die Kryställchen auf letzterem nicht adhäriren und zum Theil über die Flüssigkeitsoberfläche vorragen. Die Kräfte, welche die Krystalle zusammenführen, sind dann dieselben, welche irgend zwei beliebige auf einer Flüssigkeit schwimmende Körperchen zusammenführen.

nämlich Wirkungen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Arbeitet man stets mit bedeckten Präparaten, so werden ähnliche Aggregationen nicht beobachtet.

Dass sich gleichzeitig viele Kryställchen an verschiedenen Stellen desselben Krystallisationskernes anlagern und so schließlich ein centralfasriges Aggregat bilden können, ist ein Fall, der zuweilen ebenfalls beobachtet wird. Selbst kleine, in einer Flüssigkeit schwimmende Körnchen fremder Substanz können in dieser Art Centra sogenannter Sphärolithe werden. Dass z. B. ein Faden in einer Zuckerlösung der Ausgangspunkt zahlreicher Kryställchen wird, die schließlich ein cylindrisch geformtes Aggregat bilden, ist eine sehr bekannte Erscheinung. Auf das gleiche Princip gründen sich auch manche Spielereien, indem man beliebig geformte Gegenstände, Flechtwerke etc. oberflächlich mit Kryställchen (z. B. von Alaun, kohlensaurem Kalk u. s. w.) inkrustiren lässt und so Krystallbildungen von höchst merkwürdigen Formen erzielt.

Wesentlich verschieden von derartigen Aggregationen scheinen mir nun eine Reihe anderer Fälle zu sein, in welchen es sich nicht um eine Zusammenhäufung vieler Krystalle an einer Stelle, sondern vielmehr um Verzweigung eines ursprünglich einheitlichen Krystalls handelt. Geht diese Verzweigung sehr weit, so entstehen schließlich ebenfalls centralfasrige Aggregate, in deren Mittelpunkt sich der ursprünglich einheitliche Krystall befindet und deren äußere Form umsomehr von der des ursprünglichen Krystalls abweicht und sich der Kugelform nähert, je mehr die Verzweigung fortgeschritten ist. So entstandene Sphärolithe nennt man Sphärokrystalle*).

Die Ursache der Verzweigung von Krystallen ist jedenfalls das Vorhandensein innerer Spannungen, welche bewirken, dass der Krystall da und dort an seiner Oberfläche aufreißt, wodurch eine Diskontinuität entsteht, die beim Weiterwachsen nicht mehr ausgeglichen werden kann. War vor dem Bruche an der betreffenden Stelle eine stetig gekrümmte Fläche vorhanden, so findet sich nach demselben dort ein, wenn auch nur sehr stumpfer, ein- oder ausspringender Winkel, der beim Weiter-

*) In einer Recension des bekannten Werkes von H. Rosenbusch: »Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien« (1886) erklärt sich Cohen gegen den Gebrauch des Wortes »Sphärokrystall«. Er schreibt: »Die Bezeichnung »Sphärokrystall« für solche homogene, radialfaserige Sphärolithe, welche als den Trichiten genetisch und morphologisch nahestehende Wachsthumsformen anzusehen sind, scheint dem Referenten eine nicht glückliche zu sein, da es sich doch nicht um einen Krystall, sondern um ein Krystallaggregat handelt.« — Wenn nun auch vom Standpunkte desjenigen, der nur das fertige Produkt betrachtet, allerdings ein Sphärokrystall auch ein Krystallaggregat ist, so besteht doch hinsichtlich der Entstehung, wie erläutert, ein wesentlicher Unterschied, es ist gewissermaßen ein Individuum und ich halte deshalb die Bezeichnung Sphärokrystall für nicht ungerechtfertigt.

wachsen zu noch stärkeren Spannungen und Knickungen Anlass giebt, bis schließlich die Störung zu groß und eine Ueberbrückung der Diskontinuität unmöglich wird. Die Bruchränder wachsen dann selbständig weiter und so bilden sich Abzweigungen von dem Krystall, die der Hauptmasse des Krystalls nicht mehr genau parallel orientirt sind. Ebenso können sich nun von den Zweigen weitere Zweige ablösen, es entstehen pinsel- und fächerartige Bildungen und zwar, da entgegengesetzte Richtungen, abgesehen von hemimorphen Krystallen, immer gleichwerthig sind, meistens Doppelpinsel oder Fächer, die mit ihren Stielen in entgegengesetzter Richtung verbunden sind. Schließlich entstehen zwei durch einen kurzen Stiel verbundene Halbkugeln und zuletzt, wenn der Stiel ganz verschwindet und die Zweige sich ganz dicht zusammenlagern, Vollkugeln mit centralfasriger Struktur, deren Oberfläche aber niemals völlig glatt, sondern stets mit mikroskopischen Rauhigkeiten besetzt ist, den vorragenden Enden der einzelnen Krystallzweige, an welchen sich noch, wenn auch ungemein klein, ebene Facetten, die Flächen des normalen Krystalls vorfinden.

Es dürfte kaum eine Substanz geben, bei welcher durch genügende Verdickung des Lösungsmittels und Beschleunigung der Krystallisation Sphärolithenbildung nicht beobachtet werden könnte. Die nachstehenden Beispiele, welche ich hauptsächlich meiner ersten Arbeit über Krystallwachsthum (1877) entnehme, sollen nur eine Vorstellung der häufigsten Formen von Verzweigung geben und sind nicht als die einzig beobachteten Fälle aufzufassen.

1) Phtalophenon. — So lange die Blättchen der (aus Essigäther oder Aldehyd krystallisirenden) weniger stabilen Modifikation noch sehr dünn sind, krümmen sie sich gewöhnlich sehr beträchtlich, zuweilen sogar in der Ebene der größten Ausdehnung. Beim Dickerwerden tritt dann Geradestreckung unter Zerspringen ein (Fig. 187 *A*). Da durch dieses Zerspringen die einzelnen Theile des Blättchens gegeneinander verschoben werden, so kann dasselbe natürlich nicht mehr homogen weiterwachsen, es erklärt sich somit hieraus die nun folgende und auch bei der Krystallisation aus dem Schmelzfluss beobachtete Bildung von sphärokrystallitischen Aggregaten. (O. L. 1881.)

2) Isohydrobenzoinbiacetat. — Bereits oben wurde erwähnt, dass die Krystalle zuweilen auch eine Krümmung in der Ebene der größten Ausdehnung zeigen. Sie reißen dann auf und bilden Formen wie Fig. 187 *B*, *a b*.

3) Kalibichromat. — Die bei der Krystallisation in abkühlender heiß gesättigter Lösung sich bildenden windschiefen Krystalle zerspringen beim Geradestrecken derart heftig, dass sie in ein Aggregat kleiner Krystalle zerfallen, die zu einem Büschel von Blättchen zusammenwachsen.

4) Tetramethylammoniumchlorid. — Fig. 187 *F* zeigt stark gekrümmte und an einzelnen Stellen aufgerissene Krystalle dieses Salzes. Häufig setzen sich auch Zweige auf der Innenseite der Bögen in nahezu normaler Richtung an. (O. L. 1885.)

5) Dioxychinonparadicarbonsäureester. — Bereits oben wurde der S-förmig gekrümmten, aus Petroleum entstehenden Kryställchen der stabilen Modifikation gedacht. Dieselben zeigen auch sehr deutlich das Aufreißen bei der Verdickung, wie die Figuren 187 *Ha* und *Hb* andeuten. Die Lage der Schwingungsrichtungen an den einzelnen Stellen



Fig. 187.

ist bei letzter Figur durch Kreuzchen angedeutet. Selten zeigt sich die Erscheinung in voller Reinheit, weil nämlich die Substanz fast stets in Zwillingen, Fig. 187 *Hd*, erscheint und deshalb auch bei den gebogenen Krystallen, wie Fig. 187 *Hc* andeutet, an jeder Stelle zwei Individuen vereinigt sind. Aus diesem Grunde ist es auch schwierig, mit Sicherheit die Beziehung zwischen Krümmung und Schiefe der Endfläche anzugeben. Ein ursprünglich deutlich und unverzerrt ausgebildeter Zwilling pflegt häufig allmählich in eine Form, wie sie Fig. 187 *He* zeigt, überzugehen.

6) Resorcin. — Die aus den verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystallitenformen zeigten wenig Abwechslung. Die Krümmung dünner Krystalle ließ sich gut beobachten bei einer Lösung in geschmolzenem Colophonium (Fig. 187 *G*), aus dem die Krystalle aber nicht ganz klar, sondern bräunlich getrübt ausgeschieden wurden, weil sie sich oberflächlich mit feinen Tröpfchen bedeckten. Indess auch weniger zähflüssige Lösungen, z. B. die in Alkohol, zeigten die Erscheinung und zwar häufig gefolgt von einer Geradestreckung der Krystalle beim Dickerwerden,

welche zuweilen sogar zur Zertrümmerung des Ganzen führte. Die Figuren 187 *D*, *a* und *b* zeigen einen Krystall vor und nach der Streckung. (O. L. 1881.)

7) Sulfat des Nitroorthotoluidins. — Aus erkaltender wässriger Lösung entstehen rhombische Krystalle, Combinationen von Makropinakoid und Brachydoma. Häufig erscheinen sie stark gekrümmt und bei raschem Wachsthum treten die Ecken schwalbenschwanzartig hervor, so dass der Habitus zwillingsartig erscheint, obgleich keineswegs eine Zwillingsbildung, sondern lediglich eine Wachsthumserscheinung vorliegt. Nicht selten reißt dann der Krystall unter starker Krümmung der Hälften längs der Mittellinie auf. (O. L. 1883.)

8) Phtalsäure. — Bei den sehr dünnen, haarförmig feinen Krystallen können Krümmung und Geradestreckung beobachtet werden. Die Krümmung zeigt sich sehr schön bei den fadenartigen Gebilden, welche sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung in Aldehyd auf einem unbedeckten Objektträger ausbilden. Auch das durch die Krümmung bewirkte Zerbrechen und das seitliche Aufreißen eines Krystalls (Fig. 187 *C*) wurden mehrfach beobachtet. (O. L. 1881.)

9) Tribenzhydroxylamin, Modifikation *c*. — Aus dem Schmelzfluss schieden sich Sphärolithe der *a*-Modifikation aus, aus welchen haarförmige Zweige hervorwuchsen. So lange dieselben noch sehr dünn waren, krümmten sie sich außerordentlich stark, fast zu einem Ringe zusammen, welcher beim Erwärmen unter Spannungserscheinungen rasch dicker wurde und sich dabei gerade streckte. Hatten sie eine gewisse Dicke erreicht, so entstanden von Strecke zu Strecke Risse, so dass schließlich jeder Krystall in eine Reihe von Bruchstücken zerfiel (Fig. 187 *E*). (O. L. 1877.)

10) Amidokresol. — Bei rascher Krystallisation aus heißer Lösung bilden sich die Krystalle so dünn blätterartig aus, dass fast sämmtliche zuerst trichitenartig gekrümmt erscheinen und erst allmählich bei der Verdickung sich gerade strecken, unter energischen Zuckungen zerbrechen und in Folge dessen an der Bruchstelle sich verzweigen. (O. L. 1883.)

11) Nitroorthotoluidin. — Wird die Lösung durch Zusatz von Canadabalsam verdickt, so erfolgt, wie zu erwarten, Bildung von Kry- stallskeletten, die um so zierlicher und feiner gegliedert erscheinen, [illegible] mehr die Viskosität der Lösung zunimmt. Nach längerem Stehen ergän[illegible] sie sich allmählich zu vollkommenen Krystallen. Waren dabei einze[illegible] Aeste, wie dies die Regel ist, gekrümmt, so zerfallen dieselben in [illegible] Anzahl regelmäßig gebauter Glieder, deren verschiedene Orientir[illegible] polarisirten Lichte deutlich zu erkennen ist. (O. L. 18[illegible]

12) Phtalsäureanhydrid. — Bei Krystallisatio[illegible]

entstanden lange Prismen, die zuweilen die in Fig. 188 *A* dargestellte, deutlich hervortretende Krümmung und Verzweigung zeigten. (O. L. 1881.)

13) Salpetersaures Silber. — Es scheidet sich dieses beim Abkühlen der heiß gesättigten mit Gummi stark verdickten wässrigen Lösung in sehr zierlichen, viel verzweigten gekrümmten Krystallen aus, wie Fig. 188 *B* zeigt. Die Präparate lassen sich aufbewahren ebenso, wie die folgenden von



Fig. 188.

14) Natronsalpeter, welcher unter gleichen Umständen wie das salpetersaure Silber ebenfalls in sehr merkwürdig verzweigten und gekrümmten Krystallen sich ausbildet. (Fig. 189 *B* a. f. S.)

15) Kupferchlorid mit Chlorzink. — Aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung eines Gemenges beider Salze krystallisiren beim Abkühlen Formen, wie sie Fig. 188 *C* zeigt, welche keiner weiteren Erklärung bedarf.

16) Gyps. — Fällt man Chlorcalcium mit schwefelsaurem Natron, so verzweigen sich die entstehenden Gypskrystalle sphärolithisch, und in Folge dessen entstehen bei nicht allzurascher Mischung beider Lösungen und geringer Concentration derselben Formen, wie sie in Fig. 189 *C* (S. 384) dargestellt sind.

17) Salpetersaurer Baryt. — Der Uebergang von regelmäßig gebauten Krystallskeletten zu gekrümmten und verzweigten Formen lässt sich bei dieser Substanz besonders leicht verfolgen, wenn man nämlich die wässrige Lösung mit Gummi vermischt in dünner Schicht rasch ein-

dampft. Die Viskosität nimmt dann sehr schnell zu und es entstehen immer zartere Skelette, deren Aeste sich schließlich krümmen und vielfach verzweigen, wie Fig. 189 *A* zeigt.

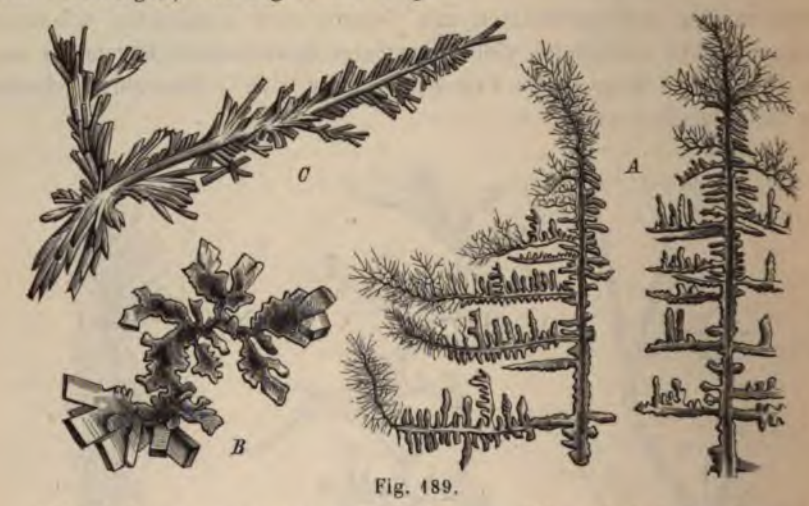


Fig. 189.

18) Uebermangansaures Kali. — Schon bei Behandlung der Krystallskelette wurde die Schönheit der anomalen Krystallisationsgebilde dieses Salzes hervorgehoben. Ganz dasselbe lässt sich sagen in Bezug auf die gekrümmten und verzweigten Formen, welche man besonders schön erhält durch Verdampfen einer sehr verdünnten Mischung desselben mit Wasserglas in dünner Schicht. Fig. 190 zeigt eine Gruppe solcher Gebilde bei 300facher Vergrößerung.


Fig. 190.

Muthmaßlich sind bei Entstehung dieser Gebilde indess noch Kräfte von der Art derjenigen, die früher bei Besprechung der Efflorescenzerscheinungen besprochen wurden, thätig. Jede wachsende Krystallspitze deformirt die gallertartige Substanz und bewirkt das Entstehen kleiner kurzer Sprünge, in welche der Krystall sofort hinein wächst, da die Sprünge sich mit Lösung ausfüllen. Auch die Adhäsion mag hier eine Rolle spielen. Letzteres gilt wahrscheinlich von den in Fig. 191 dargestellten verzweigten Krystallen von Phtalsäure, welche sich bilden, wenn Phtalsäurelösung auf einem Objektträger verdunstet (am Rande eines Präparates).


Fig. 191.

19) Nitrometachlornitrobenzol. — Lässt man die α-Modifikation dieser Substanz aus der überschmolzenen Masse krystallisiren, so sieht man sehr oft den Fall eintreten, dass von irgend einem Punkte einer Nadel sich nach beiden Seiten Verzweigungen ablösen, von diesen wieder neue u. s. f., bis zuletzt das Ganze die Figur eines halben Sphärokrystalls annimmt (Fig. 192 *A*). Es scheint dieses Beispiel deutlich zu zeigen, dass die Verzweigung dadurch hervorgerufen wird, dass die neu

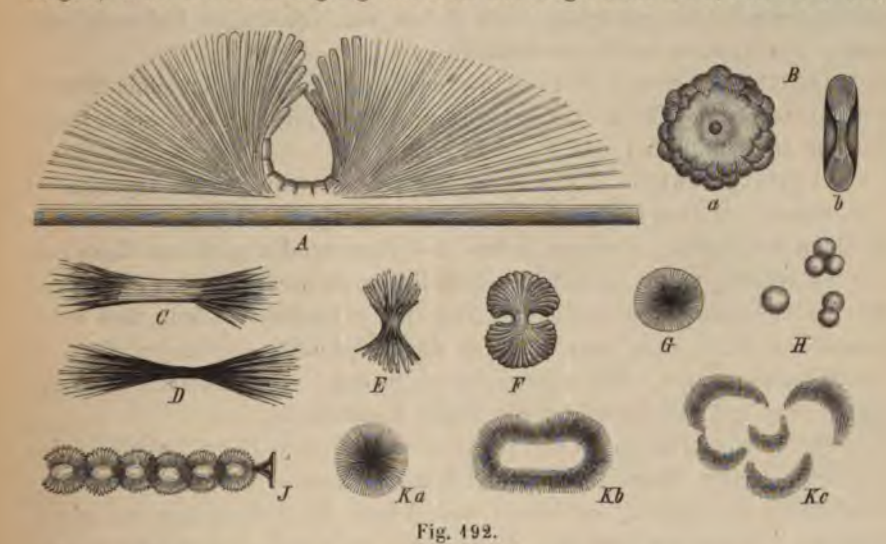


Fig. 192.

angelagerte Schichte des Krystalls sich zu krümmen strebt, sich theilweise ablöst und dadurch Veranlassung zur Entstehung der ersten Zweige giebt, bei welchen sich nun der Vorgang wiederholt. Es würde für diese Erklärung sprechen die Beobachtung, dass solche Verzweigung fast regelmäßig da entsteht, wo der wachsende Krystall auf einen andern Krystall oder auch einen beliebigen Körper auftrifft, so dass beim Weiterwachsen desselben an jener Stelle eine Discontinuität, eine Trennungsfläche entsteht, welche das Ablösen der obersten Schichte erleichtern muss.

20) Chlorzink mit Cadmiumchlorid. — Bei nadelförmigen Krystallen tritt, wie wir dies schon bei Kupferchlorid gesehen, die Verzweigung nicht nach allen Richtungen gleichförmig ein, sondern es ist, als zerspalte sich die Nadel zu einem Pinsel. Aehnlich blättern sich tafelartige Krystalle am Rande scheinbar auf, wie die Fig. 192 *B*, *a*, *b* zeigt, nach Krystallen entstanden beim Abkühlen eines Gemenges von geschmolzenem Chlorzink mit Cadmiumchlorid.

21) Dinitroparakresol. — Wachsthumsformen konnten nicht erhalten werden, da bei raschem Wachsthum sich die Endflächen nicht

mehr schlossen, sondern eine pinselartige Verzweigung des Krystalls eintrat, welche bei etwas zäher Lösung zur Bildung sehr dichter Krystallbüschel führte. Die einzelnen Zweige waren während ihres Wachsthums fast fortwährend in Bewegung, indem sie sich anfänglich krümmten und dann wieder gerade streckten (Fig. 192 *C*). (O. L. 1881.)

22) Gyps. — Bereits oben wurde ein größerer verzweigter Gypskrystall dargestellt. Fig. 192 *E* zeigt einen einfachen kleinen Büschel, wie deren zahllose entstehen beim Fällen von verdünnter Chlorcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure.

23) Chromsaurer Strontian, erhalten durch Fällen eines Strontiansalzes mit doppeltchromsaurem Kali, erscheint in Form sehr langfasriger Doppelbüschel wie Fig. 192 *D*.

24) Chlorzink. — Aus der überschmolzenen Masse krystallisirt dieses Salz, so lange dieselbe noch dünnflüssig ist, in schönen regelmäßigen Krystallen, die sich indess bei eintretender größerer Zähigkeit erst pinselartig verzweigen und schließlich zu Sphärokrystallen ausbilden. Bei Beobachtung im polarisirten Lichte bei gekreuzten Nikols und Dunkelstellung kann man noch deutlich den regelmäßig gebildeten Kern in der Mitte erkennen. Ein sehr schönes Beispiel für vollkommen ausgebildete Sphärokrystalle bildet die labile Modifikation von

25) Isohydrobenzoinbiacetat, welche man beim Abkühlen der überschmolzenen Masse erhält (Fig. 192 *G*). Verringert man die Zähigkeit durch Erwärmen, so lassen sich leicht die Uebergänge zu regelmäßigen Formen hervorrufen. Vollständig regelmäßige Krystalle konnte ich indess nicht erhalten in Folge des niedrigen Schmelzpunktes der Substanz.

26) Chlorblei. — Fig. 192 *F* zeigt den Durchschnitt durch einen Sphärokrystall von Chlorblei, gebildet beim Zusammentreffen von Bleiessig mit Chlornatriumlösung. Solche Durchschnitte entstehen von selbst, wenn sich die Krystalle fest an die Glasfläche ansetzen, in Folge dessen sich nur die eine Hälfte ausbilden kann.

27) Schwefelsaures Blei. — Bilden sich mehrere Sphärokrystalle neben einander aus, so verwachsen sie häufig zu Aggregaten, wie sie Fig. 192 *H* von schwefelsaurem Blei zeigt, erhalten durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Blei durch schwefelsaures Natron.

28) Triphenylmethan. — Ist eine Substanz hemimorph, so sind selbstverständlich auch die Sphärokrystalle nach zwei Seiten verschieden ausgebildet. Wird z. B. eine Lösung von Triphenylmethan durch Zusatz von Colophonium stark verdickt, so bilden sich eichelförmige Sphärolithen, am einen Ende spitz, am andern stumpf. Freilich entstehen nebenbei auch nahezu kugelförmige, da nicht selten zwei Krystalle in entgegengesetzter Lage zu Zwillingen vereinigt sind. Fig. 193 *B*.

29) Amidoazobenzol. — Aus Olivenöl wurden Sphärolithen erhalten, welche die Form Fig. 193 *C* zeigten, wenn der sich verzweigende Krystall auf der Kante lag.



Fig. 193.

30) Pyroantimonsaures Natrium. — Der bekannte krystallinische Niederschlag, der beim Fällen eines Natronsalzes mit pyroantimonsaurem Kali entsteht, besteht zuweilen aus sehr merkwürdig gebauten Sphärokrystallen, von welchen in den Figuren 194 und 195 einige nach einer photographischen Aufnahme gezeichnet sind.

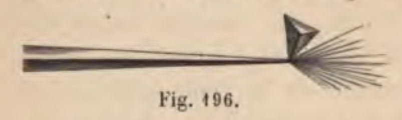

Fig. 194. Fig. 195.

31) Mandelsäure. — Aus Wasser scheidet sich die Subtanz in großen gut ausgebildeten rhombischen Tafeln aus, welche indess zuweilen trichitenartig dünn auftreten und gerundete Umrisse annehmen. Ist die Lösung stark übersättigt, so erscheinen die Krystalle sphärolitisch verzweigt und wachsen sehr rasch unter eigenthümlichen Bewegungserscheinungen, welche wohl auf das die sphärolithische Verzweigung bedingende Zerspringen der neu entstehenden gekrümmten Blättchen zurückzuführen ist. Betrachtet man das Fortwachsen der Krystalle, so glaubt man da und dort Stücke aus der Masse herausspringen zu sehen, welche alsbald zu neuen Krystallisationscentren werden, doch findet wahrscheinlich keine thatsächliche Ablösung von Partikeln statt, sondern nur ein Aussenden sehr feiner Trichiten, welche erst bei der Verdickung und Verzweigung zu Sphärolithen deutlich sichtbar werden.

32) Wachs. — Beim raschen Abkühlen der Lösung desselben in Naphta bilden sich anfänglich radiale Aggregationen sehr dünner Blättchen (Fig. 192 *Ka*), allein diese Sphärolithe halten sich nicht lange, sondern springen in der Mitte auf, erweitern sich zu einem Ringe (Fig. 192 *Kb*), dieser zerbricht in mehrere bogenförmige Stücke (Fig. 192 *Kc*), jedes einzelne dieser windet und krümmt sich bei stetiger Ausdehnung, bis es schließlich selbst wieder zerfällt, und dieses Strecken und Biegen und Theilen geht mit solcher Vehemenz vor sich, dass die ganze Krystallmasse wie belebt erscheint, indem Alles wirr durcheinander in Bewegung ist, ähnlich wie die Sporen von Equisetum, wenn dieselben auf einen Objektträger gebracht und angehaucht werden.

33) Benzanisbenzhydroxylamin. — Die *b*-Modifikation bildete sich einmal in Formen aus, die in Fig. 192 *J* dargestellt sind. Da eine spätere Wiederauffindung dieser Formen nicht gelang, waren sie wahrscheinlich durch das Vorhandensein irgend einer Verunreinigung bedingt (vgl. auch oben S. 376 Carbostyril).

Die Verzweigung der Krystalle wurde oben darauf zurückgeführt, dass an der Stelle, wo in Folge der inneren Spannungen ein oberflächlicher Riss entsteht, eine derartige gründliche Zerstörung der krystallinischen Struktur hervorgebracht wird, dass daselbst der Krystall nicht mehr einheitlich bleibt, sondern anders orientirte Zweige aussendet. Möglicherweise würde eine ähnliche Störung der Struktur auch durch künstliche Erzeugung eines Risses oder anderweitige Deformation des Krystalls hervorzubringen sein. Eine Beobachtung, die ich bei Kupferchlorid machte, scheint darauf hinzuweisen, dass schon sehr unbedeutende Störungen eine Verzweigung des Krystalls veranlassen können, wenn nur die Schnelligkeit des Wachsthums und die übrigen Bedingungen günstig sind. Wie bereits früher erwähnt, krystallisirt Kupferchlorid aus der angesäuerten wässrigen Lösung in äußerst feinen Nadeln, die sich ziemlich stark krümmen und alsdann unter starken Spannungserscheinungen, die bis zum Zerspringen ansteigen, wieder gerade strecken. Einmal beobachtete ich sogar, wie ein solcher in Streckung begriffener Krystall ein relativ sehr großes Tetraeder von Kupferchlorür zur Seite schob. Sobald nun diese Krystalle auf irgend ein noch so unbedeutendes Hindernis aufstoßen, entsteht an der betreffenden Stelle ein pinselartiger Büschel von Zweigen, als ob der Krystall mit großer Wucht aufgestoßen und zersplittert wäre. (Fig. 196.)


Fig. 196.

Brewster (1853), der die Entstehung der Sphärokrystalle wohl zuerst eingehender studirte, glaubte, dass eine wesentliche Bedingung der Entstehung sei, dass die Lösung zwischen zwei Glasplatten stark gedrückt und rasch abgekühlt werde. Unter der gleichzeitigen Wirkung dieser Ursachen sollen sich die Moleküle radial um ein Centrum, anstatt in gewöhnlicher Weise anordnen. Richtig ist indess nur, dass, wie auch bei den angeführten Beispielen zu bemerken, stets die rasche Abkühlung der Lösung die Bildung von Sphärokrystallen begünstigt und zwar sowohl wegen der damit zunehmenden Schnelligkeit der Krystallisation, wie auch wegen der mit sinkender Temperatur zunehmenden Viskosität der Flüssigkeit. Leider lassen sich die beiden Faktoren nicht trennen, so dass ungewiss bleibt, in wieweit der eine oder der andere von Einfluss ist.

Dass insbesondere durch zunehmende Dickflüssigkeit der Lösung die Entstehung von Sphärokrystallen begünstigt wird, zeigen bereits die Un-

tersuchungen von Kuhlmann (1863), welcher in der Absicht, den Krystallisationsprocess zu verlangsamen, um dadurch denselben leichter beobachten zu können, der Lösung wohlkrystallisirbarer Stoffe wie z. B. von schwefelsaurem Zink oder Magnesia fremde Substanzen zusetzte, wie Gummi, Galatine, Metalloxydhydrate und dergleichen, welche die Consistenz der Lösung syrupartig machten. Erfolgte die Krystallisation in solchen verdickten Lösungen hinreichend schnell, so verwandelten sich die auftretenden Kryställchen alsbald in schöne Sphärolithen.

Dallas (1875) erhielt Sphärokrystalle insbesondere von Kupfervitriol, Bleibiacetat, salzsaurem Morphium u. a. Salzen, indem er die Lösungen auf Glasplatten ausbreitete und rasch verdunsten ließ.

Reinsch (1884) fand bei schwefelsaurem Ammon-Natron-Doppelsalz und einigen andern Salzen prachtvolle Erscheinungen. Er stellte die Lösung der ersteren dar aus 1 g schwefelsaurem Ammonium und 2 g krystallisirtem Glaubersalz in 80 Theilen Wasser und setzte derselben noch 10 % Salpetersäure zu.

»Die Kugeln haben (bei 20facher Vergrößerung) eine scheinbare Größe bis zu 2 cm Durchmesser mit einem grauen Schattenkreuz. Sie bestehen aus fächerförmig geordneten Nadeln mit ausgezacktem Rande und zeigen drei breite concentrische Farbenringe, leider aber nur, so lange die Kügelchen noch feucht sind, nach dem Trocknen erscheinen sie silberweiß und nach der Tränkung mit Lack nur noch schwach farbenschillernd. Merkwürdigerweise zeigen einige dieser Kügelchen auch ein deutliches Strukturkreuz. Das schwefelsaure Erbium-Yttrium zeigt schon ohne Zusatz von Salpetersäure matt silbergraue, große, das ganze Sehfeld überragende Kugeln, von so prachtvoller und eigenthümlicher Struktur, dass es auf diese Weise leicht von den Salzen aller andern Metalle zu unterscheiden ist. Auch das Lithionsulfat zeigt eine so eigenthümliche Bildung, dass es mir möglich wurde, dieses Salz in der Asche von einer einzigen Cigarre mikroskopisch nachzuweisen; in dieser Aschenlösung zeigten sich auch die Kalinatronkügelchen, so dass das Mikroskop auch zur qualitativen Mineralanalyse verwendet werden könnte. Mehrere Metalle, wie Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w. zeigten keine ähnlichen Erscheinungen; das schwefelsaure Uran aber bildet prachtvolle, dunkelblau-gelb und grünschimmernde Astern-ähnliche Blumen, welche durch Behandlung mit Salpetersäure in farrnkrautähnliche, sechsblättrige Sterne verwandelt werden. Auch Borsäure, Kiesel-, Thon- und Beryllerdesalze lassen sich auf mikroskopischem Wege leicht erkennen und sicher unterscheiden.«

Auf eine eigenthümliche Erscheinung bei der Bildung von Sphärokrystallen, die man nicht selten zu beobachten Gelegenheit hat, die aber noch einer näheren Untersuchung bedarf, hat Frankenheim auf-

merksam gemacht, nämlich auf regelmässige Intermittenzen im Wachsthum, die entsprechende Strukturänderungen zur Folge haben, weshalb in solchen Fällen der Querschnitt eines Sphärolithen concentrische Ringe aufweist, ganz analog den Jahresringen eines durchsägten Baumstammes. Er beschreibt die Erscheinung mit folgenden Worten:

»Die gesammte, aus vielen Individuen bestehende Krystallmasse wird bald nach ihrer Entstehung von einer krummen, oft einem Kreisbogen ähnlichen Linie begrenzt und, obgleich man die einzelnen Enden der Stäbe noch erkennen kann, und jeder Stab sich unabhängig von den übrigen ausdehnt, könnte man sie für einen als Ganzes fortwachsenden oder schwindenden Körper halten. Nach einiger Zeit wird das Fortschreiten langsamer, zuweilen wird ein Theil wieder gelöst, aber bald hat sich die erschöpfte Flüssigkeit erholt und das Wachsen beginnt von Neuem, um dann bald wieder unterbrochen zu werden. Dieser Wechsel ist weit häufiger und deutlicher als bei einzelnen Krystallen, deren Größe der Flüssigkeit gegenüber weit kleiner ist, als bei jenem fasrigen Complexe. Eine jede Untersuchung lässt hier sichtbare Spuren zurück, und würde, wenn man Mittel besäße, die Größe des Zusammenhangs der Theile einer solchen Bildung zu prüfen, auch dadurch kenntlich werden.«

Auf ähnlichen Intermittenzen im Wachsthum der Sphärolithen beruht (nach Frankenheim) wohl auch die bei Mineralien häufig beobachtete concentrisch schalige Struktur. Ganz allgemein wird man dies jedoch nicht aussprechen können, denn, wie später bei Besprechung der Perlitstruktur noch erwähnt werden soll, können unter Umständen auch andere Umstände eine solche Struktur veranlassen.

d) Innere Spannungen in Krystallen.

Wachsen die bei der Verdickung von Trichiten oder allgemein von Krystallen mit anomaler Struktur auftretenden inneren Spannungen nicht bis zum Aufreißen der Oberfläche oder zur vollständigen Zertrümmerung des Krystalls an, so kann der Krystall scheinbar eine ganz normale Beschaffenheit annehmen. Das Vorhandensein der inneren Spannungen wird sich aber nichtsdestoweniger in verschiedener Weise geltend machen, vor allem in dem anomalen Verhalten des Krystalls bei Beobachtung im polarisirten Licht. Fälle anomaler Doppelbrechung bei Krystallen sind in der That in sehr großer Anzahl bekannt und auch vielfach genau untersucht. Bis jetzt ist es indess nicht möglich gewesen mit Sicherheit zu entscheiden, welches der Ursprung dieser Spannungen ist, denn die Trichitenbildung ist muthmaßlich nicht die einzige Ursache derselben, namentlich nicht bei Krystallen von größeren Dimensionen. Denkt man sich z. B. (nach Quincke) einen Krystall zunächst skelettartig ge-

wachsen und später die Lücken des Skeletts bis zur vollkommenen Flächenausbildung ausgefüllt, so werden muthmaßlich schon durch die Temperaturverschiedenheiten während des Wachsthums innere Spannungen auftreten können. An der Stelle, wo die Ausscheidung stattfindet, wird latente Wärme frei, die Temperatur ist also höher als an andern Stellen. Nun lagern sich aber die neu angesetzten Schichten so zwischen die Aeste des Krystallskeletts, dass sie im Momente der Entstehung den Raum gerade ausfüllen. Kühlen sie sich also nun nachträglich auf die Temperatur der übrigen Krystallmasse ab, so wird die dabei stattfindende Contraktion nothwendigerweise mit dem Auftreten von Spannungen verbunden sein und es wäre nun nur zu untersuchen, ob diese wirklich so hohe Werthe annehmen können, um die in den einzelnen Fällen beobachteten optischen Anomalien zu erklären*).

Brauns, der sich in neuerer Zeit im Anschluss an die Untersuchungen von Klocke u. a. sehr eingehend mit den optischen Anomalien der Krystalle befasst hat, betrachtet als Ursache derselben die Beimischung fremder Substanzen. Da wir uns erst in einem späteren Kapitel mit dieser Erscheinung beschäftigen, möge an dieser Stelle auf eine nähere Erörterung derselben verzichtet werden.

Ganz so wie die durch optische Anomalien sich kundgebenden inneren Spannungen verschiedene Ursachen haben können, ist dies auch bezüglich der Spannungen anzunehmen, welche sich in anderer Weise kundgeben, z. B. durch anomale Spaltbarkeit oder durch große Zerbrechlichkeit.

v. Hauer (1877) äußert sich in Bezug hierauf: »Einen besonderen Keim des Zerfalles tragen die Krystalle mancher Körper insofern in sich, dass sie leicht Sprünge erhalten, oder vielmehr, wenn sie etwas größer sich gestalten, nie ohne solche zu beobachten sind. Es sind darunter nicht Sprünge nach den natürlichen Spaltungsrichtungen verstanden, sondern solche ganz unregelmäßiger Art. Dass die Spaltbarkeit der Krystalle eine in allen Graden vertretene ist, ist bekannt. Die Krystalle mancher Substanzen zerklüften so leicht nach ihren natürlichen Spaltungsrichtungen, dass es nur des geringsten Anstoßes hierzu bedarf. Es ist daher begreiflich, dass vermöge stärkerer Temperaturschwankungen während der Dauer des Krystallisationsprocesses Sprünge nach den Spaltungsrichtungen entstehen können, wie man dies thatsächlich häufig beobachtet.

»Insbesondere sind Krystalle aller Art, wenn sie in der Lösung sich befinden, in dieser Richtung sehr empfindlich. Außerhalb derselben ist dies weit weniger der Fall. Ich habe in meiner, nach mehreren tau-

*) Vgl. Reusch, Monatsb. d. Berl. Akad. 1867, u. Klein, N. Jahrb. f. Min. 1880.

senden Krystallen zählenden Sammlung, die in einem unheizbaren Lokale aufgestellt ist, kaum nennenswerthe Defekte in gedachter Richtung, resultirend aus dem Wechsel der Sommer- und Wintertemperatur, beobachtet. So wie nun die kleinsten Theilchen in Krystallen im Allgemeinen in der Art gruppirt sind, dass der Zusammenhang nach gewissen Richtungen ein loserer ist, so scheint andererseits die Gruppirung in den Krystallen einiger Substanzen einen gewissen Spannungszustand der kleinsten Theilchen zu bewirken, vermöge welchem sie sich in Folge geringer Ausdehnung oder Contraktion nach allen Richtungen leicht trennen.

»Unter hunderten von Krystallen des dithionsauren Strontians habe ich nie einen einzigen bis zur Größe von etwas mehr als der einer Linse heranwachsen gesehen, ohne dass er mannigfach von regellosen Sprüngen durchzogen gewesen wäre, und diese Erscheinung wiederholt sich ausnahmslos, so oft man den Versuch erneuert.

»Von einem im Allgemeinen losen Zusammenhalt der Theilchen eines solchen Krystalls ist indessen nichts wahrzunehmen; es zeigen sich vielmehr die nicht mit Sprüngen behafteten Fragmente solcher Krystalle mit einem bedeutenden Grade von Consistenz mechanischen Einwirkungen gegenüber. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die analoge Kalkverbindung ausnahmslos, und solche Vorgänge lassen sich auch an mehreren Verbindungen beobachten. Das Phänomen muss also seinen Grund in der Art des Aufbaues solcher Krystalle haben und lässt sich nicht auf äußere Umstände zurückführen, die wohl auch zuweilen das Zerklüften der Krystalle anderer Substanzen verursachen, aber umgekehrt als seltenere Ausnahme und meistens aus einem solche Wirkung leicht erklärenden Anlasse.«

Sehr häufig hat man Gelegenheit, das Zerspringen bei mikroskopischen Beobachtungen wahrzunehmen, namentlich bei solchen Substanzen, die die Neigung haben, in sehr großen Krystallen aufzutreten. Des Beispiels halber ist in Fig. 197 ein Krystall der *b*-Modifikation von Benzanisbenzhydroxylamin abgebildet, an welchem sich von Außen nach Innen in der Querrichtung Sprünge gebildet haben, deren jeder Anlass zur Bildung eines an seinem Ende sich bildenden Gasbläschens gab, so dass es den Anschein gewinnt, als seien in den Krystall seitlich viele Stecknadeln bis zum Kopf hineingetrieben. (O. L. 1877.)

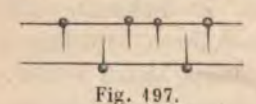


Fig. 197.

Merkwürdige Beobachtungen, die wohl ebenfalls hierher zu zählen sind, machte Famintzin (1884). Wird 1 g saures phosphorsaures Kali in 2 ccm Wasser gelöst, dann 0,8 g krystallisirte schwefelsaure Magnesia zugesetzt, zum Sieden erhitzt und heiß filtrirt, so scheidet die Lösung beim Erkalten Krystalle ab, die häufig in zwei Hälften zerspringen, worauf dann jede Hälfte sich wieder zu einem vollkommenen Krystall er-

gänzt. Diese Erscheinung erinnert also lebhaft an die Theilungsvorgänge bei organischen Zellen und Famintzin glaubt in der That, die beiden Vorgänge als dem Wesen nach verwandt betrachten zu dürfen, doch sind sehr wahrscheinlich die Vorgänge bei Organismen wesentlich complicirter und die Analogie ist nur eine äußerliche, ebenso wie auch das Ausheilen der Krystalle nicht direkt mit dem Ausheilen verletzter Organismen in Parallele gestellt werden darf.

Sehr merkwürdige Beobachtungen hinsichtlich des Zerspringens von Krystallen hat man nach H. Schröder (1887) beim Diamant gemacht, nämlich dass viele der Steine erst ihre volle Härte durch längeres Liegen an der Luft erhielten, was wohl kaum anders als durch allmähliches Verschwinden der durch den Druck des überlastenden Gesteins hervorgerufenen inneren Spannungen erklärlich wird. Seine eigenen Worte sind: »Gerade diejenigen Exemplare, welche diese Erscheinung in erheblichem Grade zeigen, werden gar nicht (weil unbrauchbar) in den Handel gebracht, wodurch wohl diese Thatsache bisher übersehen worden sein mag.« .... »Es soll sogar vorkommen, dass schon unter gewöhnlichen Umständen in der ersten Zeit, wo der Stein frisch ist, größere Stücke, welche aufgekauft und unter sicheren Verschluss gelegt sind, nach ganz kurzer Zeit in eine Anzahl kleiner, wenig Werth habender Krystalle zersprungen sind, wie mir die Herren Ford und Wright, welche eine Filiale am Cap im Minendistrikt besitzen, bestätigt haben. Unter den Diamantgräbern am Cap ist es in Folge dessen auch Gebrauch, dass sie die größeren Steine unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Muttergestein in ein Gläschen mit Oel legen und denselben, wenn ein Käufer ihn zu sehen wünscht, in den Mund nehmen und das Oel absaugen, um ihn dem Käufer zu zeigen. Wenn diese Vorsichtsmaßregel nicht gebraucht wird, so zerspringt der Stein meistens.«

Aehnliche Beobachtungen machte Arzruni bei dem von ihm untersuchten uralischen Beryll. Derselbe zersprang gewöhnlich bald, nachdem er ans Tageslicht gebracht war, in viele Stücke, konnte aber erhalten werden, wenn er nicht der Luft ausgesetzt, sondern zunächst längere Zeit in Wasser gelegt wurde.

5. Regelmässige Verwachsungen.

a) Schichtkrystalle.

Die Krystalle mancher Substanzen sehen sich außerordentlich ähnlich, wie z. B. die Krystalle der verschiedenen Alaune, welche alle in Oktaedern krystallisiren. Sollten solche gleichgeformte Krystalle nicht

auch ähnliches Verhalten gegenüber von Flüssigkeiten zeigen, so dass eine Flüssigkeit, welche einen derselben zum Weiterwachsen veranlassen kann, auch auf den übrigen Substanz abscheidet?

Frankenheim, Gernez, Lecoq de Boisbaudran, Baumhauer u. A. haben vielfache Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Die neuesten Versuche sind wohl die von J. M. Thomson (1879), welche zu folgenden Ergebnissen führten:

In Lösung von $MgSO_4 + 7H_2O$ sind aktiv, d. h. veranlassen Substanzabscheidung auf ihrer Oberfläche: $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $NiSO_4 + 7H_2O$; nach einiger Zeit: $CoSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$; inaktiv dagegen: $MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ und $NaCl$.

In Lösung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ sind aktiv: $Na_2SeO_4 + 10H_2O$, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$; inaktiv: Na_2SO_4 (ohne aq), $MgSO_4 + 7H_2O$, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, $NaCl$ etc.

In Lösung von gewöhnlichem Alaun sind aktiv: Chrom- und Eisenalaun, inaktiv: $NaCl$, Magneteisenerz etc.

Zu ähnlichen Resultaten führten die übrigen Untersuchungen. Man sieht daraus, dass die Uebersättigung aufgehoben wird, d. h. ein Weiterwachsen der eingebrachten Substanz eintritt, wenn diese der gelösten Substanz chemisch analog zusammengesetzt ist und in derselben Form krystallisirt, kurz, wenn die Substanzen isomorph sind.

Die gleiche Form allein ist nicht ausreichend, wie z. B. aus den Versuchen von H. Kopp (1882) zu schließen ist, durch welche er zeigte, dass es auf keine Weise gelingt, Alaun an Boracit oder Bleinitrat an Alaun weiterwachsen zu lassen.

Beschränkt man sich nun nicht allein auf die rohe Beobachtung, dass überhaupt ein Weiterwachsen der eingebrachten Substanz in der fremden Lösung eintritt, sondern untersucht näher, wie die neu angewachsene Schicht krystallographisch gegen den eingebrachten Krystall orientirt ist, so zeigt sich, wie zu erwarten, dass die Orientirung stets eine gesetzmäßige ist und dass, wenn die Formen gleich sind, auch ihre Stellung dieselbe ist.

Das bekannteste Beispiel bilden wohl die eingangs erwähnten Alaune. Ein Oktaeder des dunkelvioletten Chromalauns wächst in der Lösung des Kalialauns völlig farblos weiter, es entsteht ein krystallklares Oktaeder mit dem ursprünglichen violetten Oktaeder als Kern im Centrum, und umgekehrt überrindet sich gewöhnlicher Alaun in einer Lösung von Chromalaun mit einer immer dunkler werdenden Hülle, und durch alternirendes Einsetzen in die eine und andere Lösung können wir einen Krystall herstellen, der aus zahlreichen farblosen und farbigen Schichten

zusammengesetzt ist, einen Schichtkrystall, dessen schaliger Aufbau klar hervortritt, sobald wir ihn zerbrechen oder quer durchsägen.

Als besonders prächtige Beispiele solcher regelmäßiger Ueberwachsungen empfiehlt v. Hauer (1878) die vier isomorphen Verbindungen: Magnesium-Nickelsulfat, Magnesium-Kobaltsulfat, Magnesiumsulfat-Chromat und Magnesiumsulfat. Alle vier kann man bei der nöthigen Vorsicht beliebig übereinanderkrystallisiren lassen und erhält, namentlich in Folge der verschiedenen Färbung der einzelnen Schichten, Exemplare von ausgezeichneter Schönheit. Er bemerkt hierzu noch:

»Um schließlich diese Krystalle ringsum von schönen Flächen begrenzt zu erhalten, lässt man die äußerste Hülle in boraxhaltiger Lösung von Bittersalz sich bilden. Auch ist zu beobachten, dass die nickel- und kobalthaltigen Krystalle nicht in unmittelbare Berührung mit der Lösung von schwefel-chromsaurer Magnesia gebracht werden dürfen, sondern dass man sie erst mit einer Hülle von schwefelsaurer Magnesia muss sich überkrystallisiren lassen, widrigenfalls Bildungen von ein wenig chromsaurem Nickel- oder Kobaltoxyd entstehen, welche die Krystalle verunreinigen.

»Schließlich ist noch zu erwähnen, dass alle diese Krystalle, wenn man sie hinlänglich lange in den boraxhaltigen Lösungen von schwefelsaurer oder schwefel-chromsaurer Magnesialösung sich vergrößern lässt, successive den früher beschriebenen eigenthümlichen Habitus der Form annehmen, indem ungleich weit mehr Krystallmasse zur Verdickung der Prismen, wie zu ihrer Verlängerung sich aggregirt.«

Frankenheim bemerkt bezüglich der Fälle regelmäßiger Ueberwachsung bei den Mineralien: »Der größte Theil der unter den Mineralien vorkommenden Verbindungen heterogener Krystalle findet sich bei allotropischen Körpern: Schwefelkies und Fahlkies (Breithaupt, Haidinger), Kalkspath und Aragonit (G. Rose), Cyanit und Staurolith (G. Rose, Haidinger), Granat und Vesuvian (G. Rose), denen wohl auch Augit und Hornblende (Wöhler, G. Rose, Haidinger) beizufügen ist, da deren analytischer Unterschied doch sehr zweifelhaft ist.«

Sadebeck (1878) gelangt durch eine Vergleichung der im Mineralreiche beobachteten Fälle von regelmäßiger Verwachsung verschiedenartiger Krystalle zu dem Resultate, dass in all diesen Fällen gewisse Axen der beiden Mineralien zusammenfallen und dass hiernach diese Fälle klassificirt werden können. Die von ihm gegebene Eintheilung ist folgende:

I. Die Grundaxen coincidiren sämmtlich.

A. Innerhalb desselben Systems.

Im regulären System:

1) Fahlerz und Blende.

Im quadratischen System:

2) Zirkon und Xenotim.

Im hexagonalen System:

3) Kalkspath und Eisenspath.
4) Kalkspath und Bitterspath.
5) Kalkspath und Dolomit.

Im monoklinen System:

6) Die Glimmer untereinander.

B. Bei verschiedenen Systemen.

Im regulären und quadratischen System:

7) Fahlerz und Kupferkies.
8) Blende und Kupferkies.

Im quadratischen und rhombischen System:

9) Rutil und Brookit.

II. Nur zwei Grundaxen coincidiren.

A. Innerhalb desselben Systems.

10) Augit und Hornblende, mit den beiden aufeinander senkrechten Axen.

B. Bei verschiedenen Systemen.

11) Pennin und Glimmer.
12) Eisenglanz und Glimmer. Hauptaxe und zweite Nebenaxe mit Hauptaxe und Nebenaxe *b*.

III. Die Hauptaxen coincidiren.

A. Die übrigen Grundaxen der einen mit Zwischenaxen der andern.

13) Eisenkies und Markasit*).
14) Markasit und Eisenkies.

B. Hauptaxe und eine Normale auf derselben.

15) Orthoklas und Albit.
16) Orthoklas und Oligoklas. Normalen auf den Längsflächen.
17) Augit und Hornblende. Normale auf der Querfläche mit Normale einer Prismenfläche.
18) Staurolith und Cyanit. *b*-Axe und Normale der Hauptspaltungsfläche.

C. Hauptaxe und eine Kante.

19) Kalkspath und Barytocalcit. Endkante des Hauptrhomboeders mit Kante *ac*.

---

*) Später beschreibt Sadebeck (1878) ganz entsprechende regelmäßige Verwachsungen von Arsenikkies und Eisenkies.

IV. Eine Nebenaxe coincidirt.

20) Eisenglanz und Rutil. Hauptaxe mit der andern Nebenaxe.
21) Augit und Biotit. Nebenaxe b, Hauptaxe, Normale auf b und c.
22) Quarz und Kalkspath. Schiefe Diagonale einer Fläche des Hauptrhomboeders mit einer solchen des ersten stumpfen Rhomboeders.
23) Aragonit und Kalkspath. Nebenaxe a mit einer Nebenaxe. Nebenaxe b mit einer scharfen Kante des Skalenoeders $(a : \frac{1}{2}a : \frac{1}{3}c)$.

V. Die Hauptaxe des einen Minerals coincidirt mit einer Neben- oder Zwischenaxe des andern.

24) Eisenglanz und Magneteisen. Hauptaxe mit rhomboedrischer Zwischenaxe, erste Nebenaxe mit den Diagonalen der Oktaederfläche.
25) Rutil und Magneteisen. Hauptaxe mit einer prismatischen Zwischenaxe.

VI. Eine Grundaxe coincidirt mit einer Kante.

26) Rutil und Brookit. Hauptaxe mit einer Oktaederkante.

Sadebeck macht insbesondere darauf aufmerksam, dass bei den drei Mineralien Rutil, Eisenglanz und Magneteisen gerade die Richtungen zusammenfallen, welche beide Mineralien mit dem Rutil gemeinsam haben.

G. vom Rath (1877) macht darauf aufmerksam, dass auch regelmäßige Durchwachsungen von Rutil vorkommen, welche ganz das Aussehen haben, als ob die Rutile eine Umrindung um einen Eisenglanzkrystall gebildet hätten, während aber von letzterem nichts zu bemerken ist, so dass man zu der Vermuthung geneigt sein könnte, dass Rutil auch ohne einen hexagonalen Krystall von Eisenglanz als Substrat das Vermögen hätte, sich in hexagonale Symmetrie zu gruppiren, zumal da neben diesen merkwürdigen Gebilden auch unbedeckte Eisenglanzkrystalle vorkommen*).

Cathrein (1884) beobachtete mikroskopische Verwachsungen von Magneteisen mit Titanit und Rutil.

E. S. Dana (1877) beschreibt einen interessanten Fall von regelmäßiger Verwachsung von Quarz und Kalkspath. Große Kalkspathkrystalle (aus dem Yellowstone National-Park) sind dicht mit kleinen Quarzkryställchen besetzt, so dass die pyramidalen Flächen $+R$ und $-R$ des Quarzes den Flächen $-\frac{1}{2}R$ des Kalkspaths parallel sind. Zuweilen stehen die Aufwachsungen so dicht nebeneinander, dass sie eine einzige vollkommen glatte Schicht auf den Kalkspathflächen bilden, deren Dicke

*) Vgl. die später zu beschreibenden Erscheinungen bei Mischungen von Salmiak mit Kupferchlorid.

etwa $\frac{1}{2}$ mm beträgt, während die Kalkspathkrystalle selbst zum Theil über $\frac{1}{2}$ Zoll lang sind.

Von größerem Interesse als diese natürlichen Vorkommnisse erscheinen die Fälle regelmäßiger Verwachsung künstlicher Krystalle, da bei diesen Gelegenheit geboten ist, den Process des Fortwachsens zu verfolgen und sich davon zu überzeugen, dass nicht etwa zufällige Umstände z. B. Einfallen kleiner Kryställchen in regelmäßige Vertiefungen des wachsenden Krystalls und dergleichen die Ursache der regelmäßigen Zusammenlagerung sind. Nicht selten gelingt es auch hier regelmäßige Verwachsungen bei nicht isomorphen Stoffen zu erhalten.

Frankenheim z. B. konnte solche wahrnehmen bei den Lösungen von Jod- und Chlorkalium, welche noch eines der folgenden Salze enthielten: schwefelsaures, chromsaures, arsensaures, übermangansaures, chlor-, jod- und bromsaures Kali, einfach und doppeltkohlensaures, vierfachkleesaures, einfach und doppeltweinsteinsaures Kali. In der Regel krystallisirte das Jod- oder Chlorsalz in Würfeln und das zweite Salz bildete Stäbe, welche das im Mikroskop sichtbare Quadrat so kreuzten, dass die zwei anliegenden Seiten des Quadrats ungefähr im Verhältnis 1 : 2 geschnitten wurden. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali war kein Jodkaliumkrystall ohne polarisirende Beimischungen.

Auch gegen Glimmer verhält sich Jodkalium nicht indifferent, indem beim Krystallisiren eines Tropfens Jodkaliumlösung auf einem Glimmerblatt die Kryställchen sich regelmäßig anordnen.

Frankenheim (1836) schreibt darüber: »Auf Glimmer legt sich die Mehrzahl der Jodkaliumkrystalle als Dreiecke oft von bedeutender Größe an, die in zwei Klassen zerfallen, indem sie sämmtlich zwei correspondirenden Dreiecken parallel sind. Auch die Quadrate haben constante Stellungen, wenn der Glimmer frisch gespalten war. Bei älteren Glimmerflächen sind zwar die Dreiecke, aber nicht die Quadrate parallel. Auch kommen regelmäßige Verbindungen der Dreiecke und Quadrate vor. . . .

»Wenn die Oberfläche des Krystallblättchens Sprünge, Furchen hat, so legen sich die neuen Krystalle, die hier einer von zwei Flächen ausgehenden Kraft*) unterworfen sind, leichter an und ihre Anordnung wird regelmäßiger als auf einer glatten Fläche.«

Nach Geuther (1883) erscheinen Krystalle von rothem Bleioxyd aus der sehr langsam erkaltenden Lösung von Bleihydroxyd in geschmolzenem Aetzkali erhalten, häufig mit Täfelchen von PbO_2 so verwachsen, dass die Basis und eine Prismenfläche beider parallel ist.

---

*) Eine attraktive Kraft würde hierdurch nicht vergrößert, wohl aber eine drehende, richtende. (O. L.)

Besonders oft und eingehend wurde das Weiterwachsen von Kalkspath in Lösung von Natronsalpeter untersucht. Nach Frankenheim*) wurde dieser Fall zuerst von Marx beobachtet, dann von Frankenheim selbst und nach ihm von Sénarmont (1854), Mitscherlich, Kopp, und in neuerer Zeit von Lothar Meyer (1871). Kopp glaubt gefunden zu haben, dass sich das Ueberwachsen von Kalkspath durch Natronsalpeter einigermaßen von der Bildung von Schichtkrystallen bei isomorphen Krystallen unterscheide, doch lässt sich der Unterschied nicht bestimmt angeben. Seine eigenen Worte darüber sind folgende:

»... Auf einem frisch gespaltenen oder einem durch Anbeizen mittelst verdünnter Salpetersäure frisch gereinigten Kalkspathspaltungsrhomboeder, welches sofort in eine in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffene Lösung von $NaNO_3$ gelegt oder gehängt ist, einzelne Rhomboeder des letzteren Salzes in orientirter Stellung aufgewachsen zu erhalten gelingt zwar oft, aber nach einer isomorphen Ueberwachsung ... sahen die meisten in dieser Weise zu erhaltenden Präparate doch gerade nicht aus; und Spaltungsrhomboeder von Bitterspath, deren Winkel denen des Natriumnitrat-Rhomboeders näher kommen, ergaben nicht bessere Resultate als solche von Kalkspath. ...

»... Bei öfters angestellten Versuchen überzogen sich Kalkspathspaltungsrhomboeder, die in der mit etwas Salpetersäure versetzten Natriumnitratlösung selbst angeätzt waren oder (wenn diese Lösung sich in einem engen hohen Glase befand) in einer kleinen Menge auf die Salzlösung übergeschichteter Salpetersäure angeätzt, dann ohne sie herauszunehmen tiefer eingesenkt worden waren, ganz regelmäßig mit einer Ueberwachsung von salpetersaurem Natron, und andere Kalkspathgestalten wurden bei Anwendung des nämlichen einfachen Kunstgriffes ebenso regelmäßig von diesem Salz überwachsen.«

Frankenheim meint, bei der anscheinend parallelen Verwachsung (die Polkantenwinkel differiren um $1\frac{1}{2}°$) beider Substanzen liege eine Rhomboederfläche des Natronsalpeters so auf einer des Kalkspathrhomboeders, dass eine Endkante des ersteren einer des letzteren parallel, die zweite aufliegende Endkante des ersteren zu der entsprechenden des letzteren um etwa 1° geneigt sei. Richtiger ist nach Kopp die Angabe Sénarmont's, dass die Axen und die Hauptschnitte der Krystalle beider Substanzen parallel gestellt sind. »... Ganz so glattflächig wie andere Ueberwachsungen erhielt ich allerdings diese nicht; die Oberfläche der Natriumnitrathülle zeigte stets durch Furchung die Umrisse einzelner Rhomboeder an; näher an dem Kalkspathkern bildet das salpetersaure Natron eine ununterbrochene Schicht.«

*) Cohäsionslehre, 1835.

Nachfolgend gebe ich eine Zusammenstellung derjenigen Fälle regelmäßiger Ueberwachsung, die ich selbst mittelst des Mikroskops beobachtete:

1) Chlorsilber und Chlornatrium. — An oktaedrische Krystalle oder Skelette des ersteren, welche sich aus kochsalzhaltiger ammoniakalischer wässriger Lösung von Chlorsilber gebildet hatten, setzten sich nach und nach Chlornatriumwürfel in paralleler Stellung an, wie die Figg. 198 *a* und *b* zeigen. (O. L. 1877.)

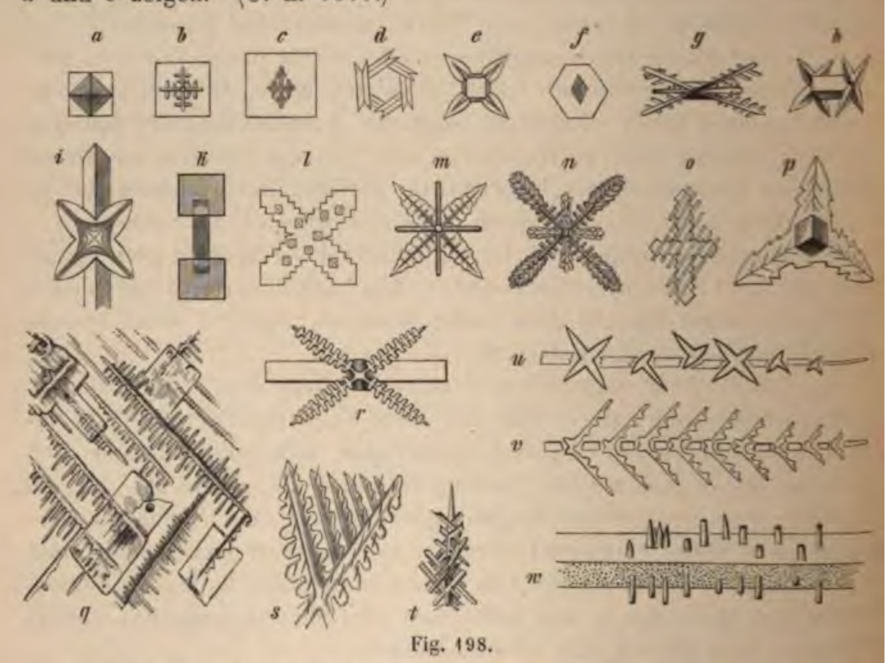


Fig. 198.

2) Jod und Chlorkalium. — Jodkalium mit stark saurer wässriger Lösung von Nickelchlorid zusammengebracht gab einen Niederschlag von Jod und Chlorkalium, welch letzteres sich an ersteres ansetzte (Fig. 198 *c*). (O. L. 1877.)

3) Cadmiumchlorid und Chlorzink. — An den Rand der hexagonalen Tafeln des ersteren Salzes setzen sich beim Erkalten der gemengten Lösungen die Nadeln von Chlorzink an (Fig. 198 *d*). (O. L. 1877.)

4) Schwefelsaurer Baryt. — Durch Verdampfen der Lösung in Schwefelsäure entsteht zunächst die gewöhnliche Form. Beim allmählichen Wasseranziehen der Lösung bilden sich (tetragonale) Krystalle, welche sich an erstere ansetzen (Fig. 198 *e*). (O. L. 1877.)

5) Jod und Jodblei. — Beim Fällen von salpetersaurem Blei durch Jodlösung in Jodkaliumlösung entstehen zunächst Jodkrystalle, an welche sich die Tafeln des Jodblei ansetzen (Fig. 198 *f*). (O. L. 1877.)

6) Tetramethylammoniumchlorid und -jodid. — Das Tetramethylammoniumjodid krystallisirt in ziemlich regelmäßigen tetragonalen Krystallen von prismatischem Habitus (Prisma mit Basis). Aus gemischten Lösungen des Chlorids und Jodids sieht man gewöhnlich erst das Jodid sich ausscheiden und dann an die Enden der Prismen die vierstrahligen Sterne des Chlorids sich ansetzen (Fig. 198 *h*). Nicht selten besetzen sich auch die Krystalle des Jodids der ganzen Länge nach mit solchen des Chlorids, oder ein größeres Skelett hüllt ein Prisma des Jodids, von welchem es seinen Ausgang genommen hat, völlig ein (Fig. 198 *g*). (O. L. 1885.)

7) Rhombisches salpetersaures Ammoniak und Salmiak. — Beim Erkalten der Lösung eines Gemenges beider Salze in verdünntem Glycerin setzen sich zuweilen an die Krystalle des rhombischen salpetersauren Ammoniaks die des Salmiaks an, wie Fig. 198 *i* zeigt. (O. L. 1877.)

8) Cäsiumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid. — Es entstehen zuerst Nadeln des Doppelsalzes, an welche sich später reguläre Würfel ansetzen (Fig. 198 *k*). Beide Krystalle sind, wie unten noch näher ausgeführt wird, Mischkrystalle. Die Würfel wachsen nicht gleichmäßig, sondern vorherrschend nach oben, d. h. in Form quadratischer Säulen, deren System aber regulär ist. Dieses Wachsen ist von lebhaften zitternden Bewegungen und Zuckungen der Krystalle begleitet, welche einigermaßen an die Brown'sche Molekularbewegung erinnern und wohl durch die in der Nähe stattfindenden Aenderungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeit und die dadurch bedingten Aenderungen der Dichte und Capillarkräfte bedingte sind. Nach einiger Zeit wachsen aus den Würfeln weniger intensiv gefärbte Stäbchen heraus, sich konisch verjüngend, dann plötzlich im rechten Winkel umbiegend, gewöhnlich in mehrfacher Wiederholung entweder in gleicher Ebene oder senkrecht dazu. So entstehen wirre Knäuel, bei welchen insbesondere der Umstand merkwürdig erscheint, dass die bei der Aenderung der Wachsthumsrichtung neu angesetzten Theile sich mit breiter Basis ansetzen und dann allmählich wieder verjüngen (Fig. 199). Zuweilen besetzen sich die intensiv gelben Würfel einfach mit solchen von weniger intensiver Färbung. (O. L. 1885.)



Fig. 199.

9) Salmiak und Cadmiumchlorid. — Bei sehr geringem Gehalt an Cadmiumchlorid entstehen, wie weiter unten näher besprochen wird, explosive Würfel. Bei vergrößertem Zusatz bilden sich dagegen deut-

lich inhomogene Krystalle, welche auch äußerlich kaum mehr an die Würfelform erinnern (Fig. 200). (O. L. 1885.)


Fig. 200.

10) Manganchlorid und Chlorkalium. — An die entstehenden großen doppeltbrechenden Krystalle (eines Doppelsalzes?) setzen sich kleine gelbe Oktaeder an (Fig. 198 *l*). (O. L. 1877.)

11) Rhomboedrisches salpetersaures Ammoniak und Salmiak. — Unter im Uebrigen gleichen Umständen wie bei 7), aber bei höherer Temperatur, setzen sich an die Salmiakkrystalle die rhomboedrischen des salpetersauren Ammoniaks (Fig. 198 *m*). (O. L. 1877.)

12) Reguläres salpetersaures Ammoniak und Salmiak. — An die oktaedrischen Wachsthumsformen des Salmiaks setzen sich die oktaedrisch-trigonalen des regulären salpetersauren Ammoniaks in paralleler Stellung an (Fig. 198 *n*). (O. L. 1877.)

13) Quecksilberchlorid mit Cadmiumchlorid. — Beim Ausscheiden beider aus saurer wässriger Lösung setzen sich die Krystalle des letzteren an die rechtwinkligen Wachsthumsformen des ersteren parallel an (Fig. 198 *o*). (O. L. 1877.)

14) Kali- und Natronsalpeter. — Aus dem Gemische der Lösungen beider Salze krystallisirten zuerst scharfkantige Rhomboeder, an welche sich später dreistrahlige Skelette ansetzen (Fig. 198 *p*). (O. L. 1885.)

15) Hydroxylaminchlorhydrat und Salmiak. — Die erstere Substanz für sich allein krystallisirt monosymmetrisch und zwar in Combinationen von Prisma, Basis und einem Hemidoma, welches beinahe rechtwinklig zur Axe des Prismas steht. Die Anlagerung erfolgt so, wie sie Fig. 198 *q* zeigt. (O. L. 1885.)

16) Salmiak mit Chlorcalcium. — Die beiden Salze bilden ein Doppelsalz, welches in einfachen Formen des rhombischen Systems gewöhnlich als Prisma mit Basis auftritt. Neben diesen Doppelsalzkrystallen scheiden sich bei vorherrschendem Salmiak auch Krystalle des letzteren aus, welche sich gewöhnlich in regelmäßiger Stellung an die Doppelsalzkrystalle ansetzen, so nämlich, dass die Kante eines Würfels längs einer Pinakoidfläche zu liegen kommt, wie dies Fig. 198 *r* darstellt. (O. L. 1883.)

17) Chromchlorid mit Quecksilberchlorid. — Die wohlausgebildeten Wachsthumsformen des Quecksilberchlorids besetzen sich beim Erkalten der Lösung beider Salze mit feinen parallel gestellten Nädelchen (Fig. 198 *s*). (O. L. 1877.)

18) Metadinitrobenzol. — Aus Benzol bilden sich nadelförmige labile Krystalle, welche sich nach kurzer Zeit (namentlich beim Erwärmen) spontan in die gewöhnliche Form umwandeln. Die Längsaxe der

stabilen Krystalle steht dabei gegen die der labilen unter bestimmtem Winkel geneigt, weshalb, der Symmetrie wegen, zweierlei Stellungen möglich sind, wie Fig. 198 *t* zeigt. (O. L. 1881.)

19) Triphenylmethan. — Aus Lösungen in Alkohol, Aldehyd, Amylalkohol etc. scheidet sich die labile Modifikation der Substanz in Form langer Nadeln aus. Gewöhnlich schon während des Wachsthums zerfallen dieselben in Krystalle der stabilen Modifikation (Fig. 198 *u* und *v*) und zwar so, dass letztere in ziemlich regelmäßigen Intervallen auftreten und gewöhnlich paarweise an derselben Stelle, nach entgegengesetzten Richtungen, so dass das Ganze einem Krystallskelett täuschend ähnlich sieht. (O. L. 1881.)

20) Benzanisbenzhydroxylamin. — Auf prismatischen Krystallen, welche einige Tage in der amorphen, wieder erkalteten Masse verweilt hatten, zeigten sich eigenthümliche Ansätze (Fig. 198 *w*), vielleicht einer anderen Modifikation angehörig, welche aber beim Erwärmen zur normalen Form auswuchsen. (O. L. 1877.)

21) Wasserärmeres und wasserreicheres Kobaltchlorür. — Beim Abkühlen setzen sich an die Krystalle des wasserärmeren Salzes die des wasserreicheren an, umgekehrt beim Erwärmen an die wasserreicheren die wasserärmeren. (O. L. 1877.)

22) Wasserarmes und wasserreiches Eisenchlorür. — Unter den gleichen Umständen wie beim vorigen setzen sich an die Krystalle des wasserarmen die des wasserreichen an und umgekehrt. (O. L. 1877.)

23) Kali- und Natronsalpeter mit Chlorkalium oder Chlornatrium. — Ganz ähnliche Erscheinungen wie die unter 11 und 12 beschriebenen zeigen sich auch bei diesen Substanzen beim Erstarren eines Gemenges derselben im geschmolzenen Zustande. Es ist indess nicht ganz leicht, wie auch in den unter 11 und 12 erwähnten Fällen, die Krystalle schön isolirt zu erhalten. (O. L. 1877.)

24) Terpentetrabromid (III). — Aus dem Schmelzfluss bildeten sich beim Erstarren zunächst große blättrige Krystalle (wohl identisch mit den gewöhnlichen gemessenen), die nur langsam wuchsen, die labile Modifikation. Allmählich setzten sich daran in regelmäßiger Stellung feine Nadeln der stabilen Modifikation, welche sich zu einem dichten, nur bräunlich durchscheinenden Gewirre verfilzten. (O. L. 1887.)

25) Binitroorthokresol. — Aus einem Gemisch von Alkohol mit wenig Anilin entstehen gelbe Krystalle. Setzt man nun der Lösung etwas Anilin zu, so werden die gelben Krystalle zerstört und besetzen sich gleichzeitig mit einem dichten Gewirr parallel gestellter, nämlich unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Längsaxe sich ansetzender rothgelber Krystalle. (O. L. 1881.)

26) Sulfat des Nitroorthotoluidins. — Aus heißer wässriger

Lösung entstehen große blätterartige Krystalle von ziemlich intensiv gelber Farbe, dem rhombischen System angehörig, Combinationen von Makro- und Brachypinakoid sowie Brachydoma. An diese setzen sich nun häufig die später auftretenden, gleichfalls rhombischen farblosen Krystalle an, so dass nach einiger Zeit die großen gelben Blätter an ihren Rändern und theilweise auch auf den Flächen mit weißen Schuppen bedeckt erscheinen. (O. L. 1883.)

27) Sulfoharnstoff. — Aus dem Schmelzfluss unter einem ebenen Deckglas auf dem Objektträger des Mikroskops entsteht eine in langen Nadeln krystallisirende Modifikation. Lässt man zu dieser vom Rande her gesättigte Lösung zutreten, so entstehen die kurzen Prismen der gewöhnlichen Modifikation, welche sich in paralleler Stellung an die Nadeln ansetzen und dieselben langsam aufzehren. (O. L., unveröffentl. Beob.)

Oben (pag. 309) wurde gezeigt, dass ein beliebiges Fragment eines Krystalls, in eine Lösung eingebracht, in welcher es weiter wachsen kann, sich zu einem vollkommenen Krystall zu ergänzen sucht. Man kann fragen, wie sich diese Erscheinung gestaltet, wenn man die Lösung durch die eines fremden Stoffes ersetzt, in welcher der Krystall ebenfalls weiterwachsen kann.

Nach v. Hauer (1860) erfolgt das Fortwachsen des Krystalls in der fremden Lösung annähernd ebenso wie in seiner eigenen Mutterlauge, ja selbst künstlich angeschliffene Flächen suchen sich zu wahren Krystallflächen auszubilden, so dass es möglich ist, dem Krystall eine bestimmte Form aufzuzwingen, wenigstens bis zu dem Grade, wie dies auch bei dem Wachsen in eigener Lösung möglich ist. Erfolgt in letzterer das Wachsen nach einer Richtung mit besonderer Geschwindigkeit, so geschieht dies auch in der fremden Lösung. Bei Ferrid- und Cobaltidcyankalium z. B., welche sich besonders rasch in der Längsrichtung der Prismen vergrößern, bilden sich, wenn ersteres in der Lösung des letzteren zum Weiterwachsen gebracht wird, hauptsächlich gelbe Fortsätze an den Enden.

Immerhin ist, wie Klocke fand, bei näherer Untersuchung doch eine gewisse Verschiedenheit des Fortwachsens eines Krystalls in eigener und fremder Lösung zu bemerken, wie sich namentlich beim Ausheilen von Aetzfiguren zeigte.

Legt man einen mit Aetzfiguren bedeckten Alaunkrystall in seine eigene gesättigte Lösung ein, so tritt im Allgemeinen sehr rasch Ausfüllung der Eindrücke ein, so rasch, dass sich der Vorgang nur schwierig näher verfolgen lässt. In einigen Fällen gelang es indess Klocke, deutlich nachzuweisen, »dass die vertiefte Spitze zuerst ausgefüllt und eine kleine Oktaederfläche, parallel der geätzten, gebildet wird, die sich all-

mählich vergrößert und hebt, bis sie das Niveau der geätzten Oktaederfläche erreicht hat, womit die Aetzfigur dann verschwunden ist.«

Um nun zu sehen, wie sich der Vorgang der Ausfüllung gestalte bei Anwendung der Lösung eines isomorphen Salzes, beobachtete Klocke das Verhalten von mikroskopisch kleinen Kalialaunkrystallen in gesättigter Lösung von Ammoniak-Eisenalaun.

»Es entstehen durch das Einlegen des unversehrten Kalialauns in die vollkommen gesättigte Lösung des Eisenalauns auf den Oktaederflächen sehr schöne Aetzfiguren. Dieselben werden nun aber bei Verdunstung der Lösung nicht direkt ausgefüllt, sondern es bilden sich, zuerst an den Krystallkanten, dann hier und da auf den Flächen, orientirte Fortwachsungen, flache Oktaedertafeln, die allmählich an Zahl zunehmen und sich auch seitlich ausdehnen. Unter ihnen verschwinden dann die Aetzfiguren der ursprünglichen Krystallfläche; durch das Fortschreiten der Neubildungen werden sie allmählich zugedeckt, während sie an den noch unbedeckten Stellen sich vollkommen unverändert erhalten. Zuweilen konnte ich auch unter dieser Bedeckung noch Spuren der Aetzfiguren bemerken; es scheint daher, dass bei dieser Schalenbildung, bei der die Aetzfiguren von der Seite her zugedeckt, und nicht wie beim Heilen in ihrer eigenen Lösung von der Tiefe her ausgefüllt werden, die Fortwachsungen sich nicht ausnahmslos allen Vertiefungen der ursprünglichen Krystalloberfläche absolut anschmiegen, sondern ab und zu auch zur Entstehung von Hohlräumen durch Ueberbrückung vorhandener Eindrücke Veranlassung geben.«

Aehnliche Unterschiede wie beim Ausheilen der Aetzfiguren fand Klocke auch ganz allgemein beim Fortwachsen von Krystallen.

Krystalle von Kalialaun wurden zunächst in eigener Lösung zum Fortwachsen gebracht. Sie wuchsen auf ihrer ganzen Oberfläche einheitlich und glattflächig weiter, ohne einzelne selbständige Fortwachsungen auszubilden.

»Wendete ich eine absichtlich übersättigt hergestellte Lösung von Kalialaun an, so bildeten sich im Moment des Einlegens auf dem Krystall allerdings zunächst einige wenige flache dreiseitige Pyramiden aus, in der nächsten Minute aber zeigte sich schon über die ganze beobachtete Fläche eine zarte, einheitliche Wachsthumsstreifung, ähnlich der von mir an makroskopischen Alaunen beschriebenen, die allmählich immer deutlicher und kräftiger hervortrat. Diese federartigen Streifungen sind nur dem in seiner eigenen Lösung fortwachsenden Krystall eigenthümlich und kommen in isomorpher Lösung nicht zu Stande.«

Entgegen diesem Verhalten in eigener Lösung bildeten sich beim Fortwachsen des Alaunkrystalls in der Lösung eines isomorphen Alauns stets vereinzelte Fortwachsungen.

»Diese Fortwachsungen sind selbst wieder Oktaeder, nur sehr flache, parallel der Ebene, auf der sie aufsitzen, vorherrschend ausgedehnte Segmente, und befinden sich zu dem Kernkrystall in vollkommen paralleler Stellung. Ihr Umriss würde daher, wenn keine Verzerrungen und Reihungen vorkämen, ein gleichseitiges, parallel der fortwachsenden Oktaederfläche orientirtes Dreieck sein, wie es auch häufig zu beobachten ist; die ungleiche Wachsthumsgeschwindigkeit nach verschiedenen Seiten, das Hinzutreten von Hexaederflächen, sowie die Reihung der Fortwachsungen bringt außerdem aber noch andere mannigfaltige Figuren hervor, auch mit einspringenden Winkeln, welche aber sammt und sonders dem Gesetz unterliegen, dass alle ihre Seiten parallel den Kanten der wachsenden Oktaederfläche des Kernkrystalls sind, und sich deshalb stets unter Winkeln von 60° oder 120° schneiden.

»Das gegenseitige Größenverhältnis dieser Fortwachsungen ist ein durchaus schwankendes; kleine und größere sitzen nebeneinander. Annähernde Gleichheit beobachtete ich nur als vereinzelte Ausnahme, die sich aber auch nur vorübergehend zeigte, da die Fortwachsungen sich mit ganz ungleicher Geschwindigkeit vergrößern, und sich auch noch neue kleine bilden, während die älteren schon einen beträchtlichen Umfang erreicht haben. Anfänglich sehr dünn und selbst bei schiefer Beleuchtung nur zarte Ränder zeigend, nehmen sie nach und nach an Dicke merklich zu und bekommen sehr kräftige Conturen. Rascher dagegen noch dehnen sie sich seitlich aus; von der geätzten Oberfläche des Kernkrystalls verschwindet immer mehr und zuletzt stoßen die Fortwachsungen aneinander, — zunächst an ihrer Basis in der überwachsenen Ebene des ursprünglichen Krystalls, während die seitlichen schmalen Oktaederflächen der Fortwachsungen nach oben zu noch auseinander klaffen. ...«

Bezüglich der Fortwachsungen auf den Hexaederflächen bemerkt Klocke Folgendes: »Man hätte hier vierseitige Täfelchen erwarten sollen, die von schmalen oktaedrischen Randflächen und einer ausgedehnten, der fortwachsenden parallelen oberen Würfelfläche begrenzt wären. Das kommt jedoch erst später so zu Stande; die Anfangsstadien dieser Fortwachsungen bilden scharfe, auf die Hexaederfläche orientirt aufgesetzte Oktaederspitzen ohne, oder mit kaum wahrnehmbarer hexaedrischer Abstumpfung. Die abstumpfende Hexaederfläche kommt erst später zur Geltung, indem diese Oktaederspitzen nicht in die Höhe, sondern merklich nur nach den Seiten hin wachsen, wodurch jene Fläche immer mehr sich vergrößert und die Fortwachsungen aus den scharfen Spitzen nach und nach zu flachen, der wachsenden Hexaederfläche parallelen Tafeln umbildet. ... Der Eisenalaun vermag die einzelnen Tafeln zu einer geeinten Fläche zu verschmelzen; den andern Alaunarten pflegt das nicht leicht zu gelingen.«

In vollkommener Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen von Klocke steht auch eine ältere Bemerkung von H. Kopp (1855): »Lässt man über ein Oktaeder von Chromalaun, dessen Flächen mit nichts Fremdartigem in Berührung kamen, eine Hülle von gewöhnlichem Alaun wachsen, so lässt sich diese leicht auf große Strecken hin in einem Stück von dem Chromalaun ablösen.«

Möglicherweise ist die Ursache dieser eigenthümlichen Schalenbildung zum Theil in der Verschiedenheit der thermischen Ausdehnung der beiden gewachsenen Krystalle begründet. Ist die Temperatur der neu angelagerten Schicht (in Folge der bei der Krystallisation frei werdenden Wärme) eine höhere, so wird beim Erkalten an der Grenzfläche ebenso wie bei dem bekannten Metallthermometer eine Spannung entstehen müssen, welche entweder Deformation oder einen Riss bewirkt. Bei der Starrheit der Krystalle ist letzteres wahrscheinlicher.

b) Zwillinge.

In naher Beziehung zu der Bildung von Schichtkrystallen scheint die Zwillingsbildung zu stehen. Auch in diesem Falle ist die neu angelagerte Schicht verschieden von der Masse des Krystalls, aber nicht dem Stoffe, nur der Orientirung nach.

Stets in Zwillingen erscheinen nach v. Hauer Cobaltid- und Ferridcyankalium, bernsteinsaures Natron und valeriansaures Kupfer. Einige Beispiele mikroskopisch beobachteter Zwillinge sind folgende:

1) Eisenchlorür. — Die gewöhnlichen wasserhaltigen monosymmetrischen Krystalle bilden Combinationen von Basis mit vorderer oder hinterer Hemipyramide, welche sich häufig zu ganzen Packeten von Zwillingslamellen zusammensetzen, wie Fig. 201 zeigt. Dabei legen sich jeweils zwei Krystalle um 180° gedreht mit der Basis aneinander, so dass ein geschichteter Krystall entsteht, der auf den beiden breiten Endflächen völlig eben begrenzt ist, seitlich aber gestreifte Flächen besitzt, wobei allerdings die Streifung zuweilen fast völlig verschwindet, so dass man, zumal bei dem geringen Unterschied der Lage der Schwingungsrichtungen bei den einzelnen Lamellen, zuweilen versucht sein könnte, das Ganze für einen einfachen Krystall zu halten.


Fig. 201.

Das wasserärmere, bei höherer Temperatur krystallisirende Eisenchlorür bildet ebenfalls monosymmetrische Krystalle, begrenzt von Prisma und Basis mit meist nadelförmigem Habitus. Sehr häufig sind Durchkreuzungszwillinge nach Art der Fig. 202 und auch Schwalbenschwanzzwillinge (Fig. 203), sowie Zwillinge in der Art aufeinander liegender Lamellen. Bei Zusatz von


Fig. 202.


Fig. 203.

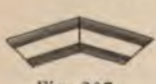
Salmiak entstehen scheinbar einfache Oktaeder (Fig. 206), welche sich aber bei der Untersuchung im polarisirten Lichte als Zwillinge, Drillinge und selbst Combinationen vieler Individuen erweisen, so dass eine Orientirung häufig überhaupt nicht mehr möglich ist. Ein Krystall einfacher Art, nämlich ein einfacher Zwilling, ist dargestellt in Fig. 204. Durch allmähliche Uebergänge gelang es die Fig. 205 zu erhalten, bei welcher die Einzelkrystalle nur etwas verlängert zu werden brauchen, um zu sehen, dass das Ganze identisch ist mit einem Durchkreuzungszwilling. Verschwinden endlich die einspringenden Winkel in der Mitte oben und unten und wird die Breite gleich der Höhe, so entsteht die Form Fig. 206. (O. L. 1883.)


Fig. 204.


Fig. 205.


Fig. 206.

2) Kobaltchlorür. — Die wasserärmere in heißer Lösung krystallisirende Verbindung bildet ganz ähnliche Zwillinge wie das entsprechende Eisensalz. Besonders häufig bilden sich solche von der Form eines gebrochenen Stabes, wie Fig. 207 zeigt. (O. L. 1883.)


Fig. 207.

3) Kupferchlorid-Chlorammonium bildet aus Lösungen mit Eisenchlorürzusatz flach linsenförmige Krystalle des tetragonalen Systems, welche sich auf ihren breiten gewölbten Seiten mit zwei Schaaren den Begrenzungskanten paralleler, senkrecht stehender Zwillingslamellen besetzen. (Fig. 208.) (O. L. 1883.)


Fig. 208.

4) Eisenchlorid-Chlorammonium. — Die rothgelben Krystalle dieses Doppelsalzes bilden schöne scharfbegrenzte oktaederähnliche Formen des rhombischen Systems, Combinationen von Makro- und Brachypinakoid. Sehr häufig sind dieselben, wie die Fig. 209 *o* und *n* zeigen, zu Zwillingen verwachsen. Wird ein solcher, durch rechtwinklig gekreuzte Streifungen leicht kenntlicher Zwilling im polarisirten Lichte beobachtet und zwar so orientirt, dass die kurze Diagonale des Nicols der Streifung des auf der breiten Fläche liegenden Krystalls parallel ist, so erscheint der letztere dunkelrothgelb, der andere hellgelb. (O. L. 1883.)





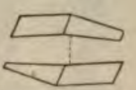
Fig. 209.

5) Dinitroparakresol. — Aus heiß gesättigter, erkaltender Lösung in Chloroform entstehen asymmetrische Kryställchen, wie sie in Fig. 210 dargestellt sind. Die einfachste Form ist ein Täfelchen mit rhombischem Umriss von etwa 63°—40°. Sehr seltsam ist es nun, dass neben diesen symmetrischen Formen auch ganz unsymmetrische (Fig. 211) entstehen, welche gerade die Hälfte der symmetrischen dar-


Fig. 210.

stellen. Demnach wäre die Substanz hemimorph und die symmetrischen Formen Zwillingsbildungen, entstanden dadurch, dass sich zwei der keilartigen Krystalle um 180° gedreht mit ihren breiten Flächen aneinander setzten. Es ist diese Art der Zwillingsbildung nicht die einzige vorkommende. Sehr häufig sind die beiden Individuen nur um 90° gegen einander gedreht, so dass geknickte Gestalten entstehen (Fig. 212). Die Auslöschungsrichtungen der beiden so verwachsenen Krystalle sind gerade parallel, so dass der Zwillingskrystall beim Drehen in seiner ganzen Ausdehnung dunkel wird. Bei rascherem Wachsthum setzt sich an den zweiten Krystall ein dritter an, an diesen ein vierter u. s. f. (Fig. 213.)

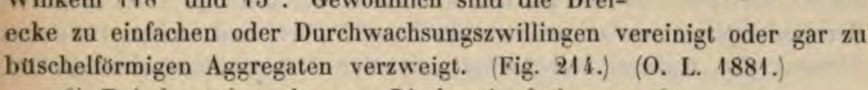

Fig. 211.


Fig. 212.

Bei Krystallisation aus Schwefeläther treten neben diesen Krystallen noch sehr dünn blätterartig ausgebildete auf, welche vermuthlich eine chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel sind. Die Gestalt dieser Blättchen, welche nicht näher krystallographisch bestimmt werden konnte, ist ebenfalls hemimorph, denn die einfachsten beobachteten Formen repräsentiren ein stumpfwinkliges Dreieck mit den Winkeln 118° und 15°. Gewöhnlich sind die Dreiecke zu einfachen oder Durchwachsungszwillingen vereinigt oder gar zu büschelförmigen Aggregaten verzweigt. (Fig. 214.) (O. L. 1881.)

Fig. 213.


Fig. 214.



6) Triphenylmethan. — Die bereits früher erwähnten rhombischen hemimorphen Krystalle der stabilen Modifikation verwachsen häufig in der in den Fig. 215 *g* und *h* dargestellten Weise mit einander, wobei das eine Individuum gegen das andere um 90° verdreht ist. (O. L. 1881.)



Fig. 215.

7) Phenylchinolin. — Die hemimorphen rhombischen Krystalle (Fig. 216 *s* und *p*) setzen sich derart zu Zwillingen zusammen, dass sich zwei Individuen in umgekehrter Stellung und zwar mit denjenigen Hälften, welche die stumpfere Pyramide zeigen, aneinander legen. (Fig. 217 *r* und *q*.) (O. L. 1885.)



Fig. 216.

8) α-Quecksilberdinaphtyl. — Aus der Lösung in Anilin entstehen zunächst, d. h. so lange die Lösung noch heiß ist, flache, gänzlich abgerundete, längliche Schuppen, welche allmählich scharfe Seitenflächen erhalten, während sich die anderen Begrenzungen in Folge sehr dünner allmählicher Zuschärfung der Krystalle nur höchst unvollkommen ausbilden.



Fig. 217.

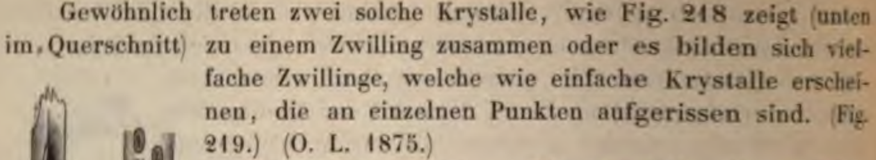


Fig. 218. Fig. 219.

Gewöhnlich treten zwei solche Krystalle, wie Fig. 218 zeigt (unten im Querschnitt) zu einem Zwilling zusammen oder es bilden sich vielfache Zwillinge, welche wie einfache Krystalle erscheinen, die an einzelnen Punkten aufgerissen sind. (Fig. 219.) (O. L. 1875.)

9) Chlorbaryum. — Die Krystalle dieses Salzes mit zwei Molekülen Krystallwasser wurden früher für rhombisch gehalten, Wyrouboff (Bull. soc. min. IX, 262, 1886) zeigte indess, dass sie in Wirklichkeit monoklin sind und dass die früher als $\infty\breve{P}\infty$ (010) gedeutete Fläche, welche stets vorherrscht, die Symmetrieebene ist. Ich selbst hatte ebenfalls (1885) gefunden, dass die scheinbar einfachen rhombischen Krystalle immer Zwillinge sind, was nicht möglich wäre, wenn sie dem rhombischen System angehörten. Derartige Zwillingsaggregate können nun, wie O. Mügge (1888) gefunden hat, aus einfachen Krystallen leicht künstlich durch Druck, ähnlich wie Kalkspathzwillinge, erzeugt werden.

»Bringt man ein Täfelchen von Baryumchlorür unter das Mikroskop mit recht schwacher Vergrößerung zwischen gekreuzte Nicols, stellt das Blättchen auf das Maximum der Dunkelheit ein und drückt nun mit einer Nadelspitze auf das Blättchen, etwa in der Mitte, so sieht man von der Nadelspitze aus zahlreiche Lamellen $0P$ (001) und $\infty\bar{P}\infty$ (100) aufblitzen; die meisten verschwinden wieder bei nachlassendem Druck, einige aber bleiben, namentlich wenn der Druck heftig war und der Krystall verletzt wurde.« Indem man die Nadelspitze durch eine gewölbte Glasfläche ersetzt, gelingt es, denselben Krystalltheil mehrmals hin- und herklappen zu lassen.

Die aus Lösungen unter dem Mikroskop entstehenden Krystalle sind wahrscheinlich ebenfalls derartige künstliche Zwillinge. Die Substanz zeigt nämlich, namentlich bei Krystallisation aus stark übersättigter Lösung, in hohem Maße das Bestreben, Trichiten zu bilden, welche als äußerst dünne, vielfach verbogene und gedrehte Lamellen erscheinen. Beim allmählichen Dickerwerden zeigen diese Lamellen deutliche Spannungserscheinungen, sie strecken sich ruckweise gerade und höchstwahrscheinlich entstehen in Folge dieser Verschiebungen auch künstliche Zwillingslamellen.

Natürliche Zwillinge des Chlorbaryums (Fig. 220) entstehen leicht beim Verdunsten mit Gummi versetzter Lösung auf einem Objektträger. Zwillingsebene ist die Prismenfläche (130), die Blättchen stehen also auf der Kante*).

*) O. Mügge (1888), welcher diesen von mir angegebenen Versuch wiederholte, hat sich »nicht davon überzeugen können, dass primäre und sekundäre Ach-

Von besonderem Interesse ist hierbei, dass sich die Zwillingsbildung fortwährend in nahezu regelmäßigen Intervallen beim Weiterwachsen des Krystalls wiederholt. Derartiges beobachtete ich ferner bei

10) Parachlorpseudochlorcarbostyril. — Diese Substanz, welche ich Herrn Einhorn in Aachen verdanke, krystallisirt in beiderseits zugespitzten, wahrscheinlich rhombischen Nadeln, die höchst merkwürdige Zwillinge bilden. Abgesehen von Durchkreuzungszwillingen und skelettähnlichen Zwillingsaggregaten bilden sich sehr häufig zickzackförmige Nadeln, welche, wie man beim Wachsthum derselben deutlich sehen kann, durch regelmäßige sich wiederholende Zwillingsbildung entstehen, indem in fast gleichen Intervallen die Spitze des Krystalls bald nach rechts, bald nach links weiterwächst. (Fig. 221.)


Fig. 220.


Fig. 221.

Bei manchen derartigen Gebilden liegen die Zwillingsgrenzen so nahe zusammen, dass man sie für einfache Nadeln mit rauher quergestreifter Oberfläche halten möchte. (O. L. unveröffentl. Beob.)

In den Arbeiten Frankenheim's findet sich eine Stelle, welche scheinbar darauf hinweist, dass auch ihm schon derartige Fälle begegnet sind:

»Das Mikroskop erlaubt, die Bildung der Zwillinge unter Umständen zu beobachten, in denen sie sich dem bloßen Auge entziehen würden. Ein Stab, der sich in der Flüssigkeit vergrößert, sendet von Zeit zu Zeit Aeste aus, diese wiederum andere Aeste u. s. f. Die Winkel, welche Stamm und Aeste miteinander machen, können in der Regel sehr gut gemessen werden, auch wenn der Querschnitt und die Endflächen nicht messbar sind. Die Beständigkeit der Winkel und die Polarisation des Lichtes lassen in der Regel keinen Zweifel, dass es verschiedene, aber nach festen Gesetzen verbundene Individuen sind. . . .«

---

chen in Zwillingsstellung sich befinden«. Ich habe deshalb meine früheren Beobachtungen wiederholt, indess ganz mit dem früheren Resultate. Vermuthlich waren die von O. Mügge beobachteten Krystalle nicht gut ausgebildet oder die Blättchen standen nicht genau senkrecht zur Ebene des Objektträgers, was natürlich nöthig ist, wenn man die optischen Eigenschaften prüfen will.

Spätere Stellen weisen indess darauf hin, dass Frankenheim hierbei in einen Irrthum gerathen war, indem er Krystallskelette (sogenannte polysynthetische Zwillinge) mit Zwillingen verwechselte, entsprechend der früher allgemein herrschenden und auch heute noch verbreiteten Anschauung, nach welcher Krystallskelette nicht verzerrte Formen eines Krystallindividuums, sondern Aggregate sehr vieler kleiner Individuen sind, wie es bei oberflächlicher Betrachtung und völliger Ignorirung der homogenen Struktur (vgl. pag. 2) und der Vorgänge bei der Entstehung allerdings zu sein scheint. Die erwähnten Stellen sind:

»Die Zwillinge sind jedoch nicht immer eine spätere Bildung. Man findet sie sehr oft in eben entstandenen, im Mikroskope kaum wahrnehmbaren Krystallen und zwar, wenn die Individuen eine gleiche Lage zum Objekttische haben, von so übereinstimmender Gestalt und Größe, dass der Krystall schon im Momente der Entstehung ein Zwilling oder Vielling gewesen sein muss.

»Eines der schönsten Beispiele dieser Bildung findet sich an den Schneeflocken, die immer aus drei oder sechs einander fast gleichen, gesetzmäßig verbundenen Individuen bestehen, an die sich während des Fallens andere nach ähnlichen Gesetzen gelagert haben. Unter den Präparaten kommen Kreuze von fast gleichen Armen vor, bei Gyps und Magnesia, die aus ihren Auflösungen durch Abdampfen krystallisiren, bei sublimirtem Selen, Schwefel, Salmiak und bei einer Menge von Salzen, z. B. salzsaurem Baryt, neutralem und saurem schwefelsaurem Kali, die durch Weingeist oder Säuren aus ihren Lösungen präcipitirt werden. Sehr regelmäßige mehrarmige Sterne entstehen aus Salmiak, Kohlenjodid u. a. m. . . .

»Wenn ein zur Zwillingsbildung geneigter Krystall fortwächst, so wiederholt sich die Theilung gewöhnlich in kurzen Zwischenräumen, und nach Beendigung der Krystallisation ist eine sehr große Anzahl von Individuen, oft mehrere hundert auf einer Längenlinie, durch Zwillingsgesetze mittel- oder unmittelbar miteinander verbunden. Wir wollen diese Gruppe einen Krystallcomplex nennen.

» . . . Die Arme, aus denen diese Dendriten (von Silber, Salmiak, chlorsaurem Natron) bestehen, sind nicht einfache Krystalle, sondern wie die oben beschriebenen Stäbe, wiederum Aggregate sehr vieler zwillingsartig verbundener Individuen.«

Wenn nun auch Frankenheim im Irrthum war, wenn er die Bildung von Krystallskeletten als eine der Zwillingsbildung verwandte Erscheinung auffasste, insofern die Struktur eines Krystallskeletts allenthalben dieselbe ist und nirgendwo sich Strukturgrenzen finden, welche gestatteten, Einzelindividuen daran zu unterscheiden, so verfiel er doch nicht in den anderen ebenfalls sehr verbreiteten Irrthum, als entständen

derartige Bildungen durch nachträgliche Zusammenfügung schon fertiger Krystalle. Er bemerkt hierüber:

»Nach einigen Angaben sollen auch zwei in einer Flüssigkeit schwebende Krystalle sich nach Zwillingsgesetzen aneinander legen. Ich habe schon oben angeführt, dass es mir bei aller Aufmerksamkeit nicht gelungen ist, eine solche von der Krystallisationskraft abhängige Lagerung bei einem Krystall von wahrnehmbarer Größe zu beobachten. Diese Lagerung gehört nur dem werdenden Krystalle an, bei zwei schon gewordenen Krystallen hängt die Verbindung nur von dem Gesetze der Schwere und der Adhäsion ab.

»Man glaubt ferner gesehen zu haben, wie Kryställchen, die in einer gesättigten Lösung schweben, sich bald anziehen, bald abstoßen, sich aber zuletzt dennoch vereinigen, wie sich besonders größere an den Wänden des Gefäßes liegende Krystalle durch Anlegen von schon gebildeten Krystallen vergrößern.

»Was die Abstoßung betrifft, so ist sie natürlich nur scheinbar. Sie ist fast nur die Fortsetzung derselben Bewegungen, welche die Krystalle einander näherte. Aber auch eine Anziehung findet zwischen gleichartigen Krystallen in keiner anderen Weise statt, als zwischen heterogenen Körpern, als zwischen dem Krystall und dem Glase des Gefäßes. Die festen Theilchen, die sich treffen, bleiben aneinander hängen, sie legen sich, sie mögen gleichartig sein oder nicht, am leichtesten mit ihren größten Flächen aneinander; es lagert sich ein Plättchen auf das andere, und es drehen sich, wenn Bewegung möglich ist, die Stäbchen so, dass die Hauptrichtungen parallel werden und bei dem Fortgange der Krystallisation wachsen sie aneinander fest.

»Aber damit ist auch die Wirkung vollendet. Ich habe bei sorgfältigen Beobachtungen in dicken Tropfen, welche den Bewegungen mikroskopischer Krystalle ein genügendes Feld darbieten, und in denen eine große Menge von Krystallen schwebte, zwar oft gesehen, dass die Krystalle, wie andere in der Flüssigkeit schwebende Theile, sich näherten und entfernten und auch aneinander legten. Aber eine Verbindung zweier von einander unabhängig gebildeter Krystalle in einer parallelen oder zwillingsähnlichen Lage habe ich niemals wahrgenommen. Während sich z. B. Gyps aus einer Lösung stets parallel an einem Blättchen Marienglas ausscheidet, lagern sich in der Lösung schwebende Gypskryställchen zwar mit ihrer Hauptrichtung auf der Platte, aber die übrigen Richtungen sind nur zufällig. Die Gypskryställchen würden sich ebenso auf Glas lagern.«

Eine andere, meiner Ansicht nach ebenfalls unzutreffende Auffassung der Zwillingsbildung ist in neuester Zeit von L. Wulff ausgesprochen worden.

Die soeben beschriebene successive Anlagerung von Zwillingen, welche man bei mikroskopischen Versuchen nicht selten beobachten kann, konnte Wulff (1885) bei makroskopischen Versuchen niemals beobachten, wenigstens nicht bei salpetersaurem Baryt und Strontian, welche in modellartig schönen Zwillingen und Drillingen auftreten. »Ich habe niemals eine Zwillingslamelle auf einem Krystalle neu entstehen sehen, sondern die kleinen Krystalle zeigen dieselbe Complikation wie die großen. Ebenso habe ich auch in der Litteratur nicht eine derartige Aufügung von Lamellen in Zwillingsstellung beim Wachsthum makroskopischer Krystalle beschrieben gefunden. Schon Bravais stellt sich die Zwillingsbildung dar als die Anlagerung fertiger Krystalle in statu nascendi. Bei Zwillingen, in denen die Zwillingsebene eine entwickelte Krystallfläche ist, kann man sich allenfalls eine solche Zwillingsbildung noch vorstellen, aber bei Krystallen, bei denen wir die Zwillingsfläche nicht als Krystallfläche entwickelt finden, ist auch diese Vorstellung nicht möglich.«

Wulff kommt nun hiervon ausgehend zu dem Resultate, dass die meisten Zwillinge bei großen Krystallen entweder dadurch entstanden seien, dass sich zwischen die Lamellen des ursprünglichen kleinen Zwillings Substanz eingeschoben hat derart, dass die einzelnen Lamellen auseinanderrückten oder dass beim Wachsthum der Lamellen eine stete fortschreitende Umlagerung der Schichten der Lamellen stattgefunden hat.

Wären diese Anschauungen von Wulff richtig, so lägen hier nicht nur eine große Anzahl höchst merkwürdiger neuer Thatsachen vor, die zu den übrigen bekannten Erscheinungen sehr wenig passen, sondern es wäre auch ein ganz principieller Unterschied zwischen mikroskopischen und makroskopischen Krystallen gegeben. Vorläufig erscheint es daher gerathen anzunehmen, dass die von Wulff gemachte Annahme der Unmöglichkeit von Zwillingsanlagerungen bei makroskopischen Krystallen unrichtig ist.

Wenn nun nach alledem die Zwillingsbildung ihrem Wesen nach nur als eine der Bildung von Schichtkrystallen verwandte Erscheinung zu betrachten ist, so bleibt doch ein Umstand völlig unverständlich, nämlich, weshalb sich an den Krystall unter anscheinend ganz denselben Bedingungen die sich ausscheidende Substanz das eine Mal in dieser, das andere Mal in jener Orientirung anlagert. Wir haben das Bedürfnis, für jede Aenderung einen Grund kennen zu lernen, hier aber scheint ein solcher völlig zu fehlen.

Die Beobachtung ist in der That völlig machtlos, hier Klarheit zu schaffen, immerhin gestattet sie aber wenigstens indirekt eine Prüfung, insofern man untersucht, welche Umstände die Zwillingsbildung befördern.

Klien (1876) glaubt speciell bei mikroskopischen Versuchen in der

Adhäsion der Kryställchen an dem Objektträger eine Kraft gefunden zu haben, welche im Stande ist, die Ausbildung von Zwillingen zu befördern. Er schreibt darüber:

»Auf einem Objektträger wird verdünnte Chlorcalciumlösung unter das Mikroskop gebracht und während man beobachtet, verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Man erblickt nun mit einem Male das Gesichtsfeld mit einer Menge von niedlichen Kryställchen erfüllt. .... Um die Bildung der Krystalle zu verzögern, wurden Stückchen von Natriumsulfat in die Lösung gebracht. Hierbei entstanden fast ausschließlich Zwillingskrystalle, beiderseitig einen einspringenden Winkel tragend, also Durchwachsungszwillinge. .... Das Hindernis, welches der Objektträger der Beweglichkeit der Moleküle entgegenstellt, begünstigt die Zwillingsbildung. Im Reagenzgläschen wurden durch Hinzubringen von Natriumsulfatstückchen bedeutend weniger Zwillinge erhalten.«

Ich vermuthe, dass bei diesen Versuchen von Klien namentlich die Zähigkeit der Lösung eine Rolle spielte, die muthmaßlich bei den mikroskopischen Versuchen größer war, als bei den Versuchen im Reagenzgläschen.

Dass die Zähigkeit der Lösung die Bildung von Zwillingen ganz wesentlich begünstigt, wird durch den bereits oben erwähnten Versuch mit Chlorbaryum bestätigt. Setzt man der Lösung dieser Substanz, welche unter gewöhnlichen Umständen nur geringe Neigung zur Zwillingsbildung zeigt, Gummi als Verdickungsmittel zu, so erhält man schöne, baumartig verzweigte Krystalle mit um so zahlreicheren und feineren Aestchen, je dickflüssiger die Lösung geworden und je rascher die Krystallisation erfolgt (Fig. 220). Vielleicht tritt aus gleicher Ursache wie hier die Zwillingsbildung auch so sehr häufig auf bei den natürlich vorkommenden Krystallen, welche entweder an und für sich schwerlöslichen Substanzen angehören oder aus verdickten Lösungen sich bildeten, während man bei der künstlichen Darstellung von Krystallen, wo es sich meist um weit leichter lösliche Stoffe handelt, so unverhältnismäßig selten Zwillinge erhält. (O. L. 1877.)

Ein besonders eigenthümlicher Fall der Zwillingsbildung tritt zuweilen bei hemiedrischen und hemimorphen Krystallen ein, indem nämlich zwei Krystalle mit entgegengesetzten Eigenschaften, z. B. rechts- und linksdrehender Quarz oder Turmaline in umgekehrter Stellung, d. h. so, dass der antiloge Pol des einen zusammenfällt mit dem analogen des anderen, derart miteinander verwachsen, dass das Ganze äußerlich einem einfachen holoedrischen Krystall gleicht und nur nähere optische Untersuchung mittelst des Polarisations- oder Schlierenapparates oder Prüfung der elektrischen Eigenschaften durch Bestäubung mit Lichtenberg-schem Pulver (nach Kundt) oder durch Aetzung über die zusammengesetzte Natur Aufschluss geben kann.

sich an die Spitzen des letzteren wieder Kupferchloridkrystalle und zwar an die seitlichen Ecken senkrecht zum ursprünglichen Krystall, da diese Richtung in Folge der tetragonalen Krystallstruktur des Doppelsalzes mit jener gleichberechtigt ist. (Fig. 222 *b*.) Vergrößert man den Gehalt an Salmiak immer mehr, so krystallisiren schließlich Kupferchlorid und Salmiakkrystalle ganz wirr, indess in regelmäßiger Stellung, durcheinander, so dass ganz unförmliche opake Gebilde entstehen, wie eines Fig. 222 *f*



Fig. 222.

zeigt. Erwärmt man, so zerfallen diese unförmlichen Klumpen in Salmiakstaub und Lösung von Kupferchlorid. Lässt man alsdann wieder erkalten, so entsteht aus jedem solchen Staubkorn ein Kreuz, wie das in Fig. 222 *c* dargestellte. Es rührt dies daher, dass auf den Salmiakstaub sich in regelmäßiger Stellung ein Ueberzug des Doppelsalzes absetzt und an diesen wieder die Nadeln des Kupferchlorids. Die Stellung des Doppelsalzes gegen Salmiakkrystalle kann man leicht ermitteln, wenn man ein Gemenge von wenig Kupferchlorid mit viel Salmiak krystallisiren lässt. Letzterer scheidet sich zuerst aus in trigonalen Wachsthumsformen, und an diese setzen sich dann die Krystalle des Doppelsalzes an. (O. L. 1877.) (Siehe auch Tafel IV, deren Erklärung weiter unten folgt.)

Wenn schon nun die so entstandenen Kreuze große Aehnlichkeit mit Zwillingen zeigen, so sind sie doch nicht als wahre Zwillinge aufzufassen, indem die Stellung der beiden Individuen nicht den gleichen Gesetzen folgt, wie bei Bildung von Zwillingen ohne Hinzutreten einer fremden Substanz. Im letzteren Fall sind die beiden Individuen, um eine gemeinsame Axe gegen einander um einen bestimmten Winkel (gewöhnlich 180°) gedreht, zusammengewachsen etwa längs der zu dieser Axe (Zwillingsaxe) senkrechten Ebene (Zwillingsebene) oder längs irgend einer andern, zuweilen ganz unregelmäßigen Fläche (Verwachsungsfläche). Wie aber auch die Verwachsungsfläche gelegen oder gestaltet sein mag, die Zwillingsebene ist immer eine mögliche, d. h. dem Gesetz der Ra-

tionalität des Indices folgende Krystallfläche. Bei den oben beschriebenen Pseudozwillingen braucht dies keineswegs der Fall zu sein. Man nehme z. B. an, die Nadeln des Kupferchlorids gehörten dem asymmetrischen Systeme an, so würden sie nichtsdestoweniger, welches auch immer ihr Axenverhältnis sein mag, der tetragonalen Symmetrie des Doppelsalzes halber, streng rechtwinklige Kreuze bilden müssen, während im Allgemeinen solche Zwillinge im asymmetrischen Systeme nicht möglich sind.

Wir haben nun hier, wie auch bei Besprechung der übrigen Beispiele von Schichtkrystallen, angenommen, der zu überwachsende Krystall werde in die Lösung fertig hineingebracht oder er sei bereits darin vorhanden, gleichgültig welches seine Entstehungsursache sein möge. Thatsächlich scheidet die Lösung indess nacheinander beide Substanzen aus, was man so aussprechen kann, sie sei in Bezug auf Kupferchlorid zuerst übersättigt als Lösung von Kupferchlorid und dann als Lösung des Doppelsalzes. Sollte nun nicht der Fall möglich sein, dass diese beiden Uebersättigungszustände zugleich eintreten und wie gestaltet sich dann das Krystallwachsthum?

Wirken die Kräfte alternirend und erzeugen einen aus zahlreichen abwechselnden Lagen von Kupferchlorid und Doppelsalz bestehenden Krystall oder sind sie zugleich thätig und erzeugen ein homogenes Gemenge?

Die Erfahrung zeigt, dass das erstere der Fall ist, was sich übrigens nach dem, was über das ungleichmäßige Fortwachsen von Krystallen in fremder Lösung gesagt wurde, erwarten ließ.

Wenn auch auf dem Kupferchloridkrystall das Doppelsalz zur Ausscheidung kommt, so bilden sich diese fremden Fortwachsungen zunächst immer nur an einzelnen Punkten, nicht auf der ganzen Oberfläche des Krystalls gleichzeitig. Von diesen Punkten aus suchen sie nun die Oberfläche gleichmäßig zu überwachsen, ohne aber dieses Ziel wirklich zu erreichen. Rings um jede solche Fortwachsung bildet sich nämlich ein Hof von Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Kupferchlorid um so größer wird, je mehr sich Doppelsalz ausscheidet, während umgekehrt der Gehalt der Lösung an Doppelsalz sich vermindert. Die Uebersättigung der Lösung, als Lösung von Kupferchlorid betrachtet, steigt, sie sinkt aber in Bezug auf das Doppelsalz. Letzteres wird also allmählich immer langsamer wachsen, das Kupferchlorid immer schneller, d. h. die Fortwachsungen breiten sich nur auf nächste Nähe aus und nun sucht umgekehrt die Substanz des Krystalls selbst sie zu überwuchern.

Inzwischen bilden sich an andern Punkten Fortwachsungen, welche diesen Process noch begünstigen, indem sie beim Weiterwachsen ihren kupferchloridreichen Hof vor sich herschieben und so den überwachsenden Kupferchloridschichten neues Material zuführen, bis schließlich die

ursprünglichen Doppelsalzfortwachsungen vollständig eingehüllt und am Weiterwachsen völlig gehindert sind. Nun erreicht aber die neuen Fortwachsungen dasselbe Schicksal, auch sie werden bald von Kupferchlorid überwuchert und eingeschlossen, dafür aber bildet sich eine dritte Schicht und so in infinitum so lange der Krystall wächst.

Derart resultirt also ein eigenthümliches Krystallgebilde, der Hauptsache nach bestehend aus Kupferchlorid, welches durch die ganze Masse hindurch durchsetzt ist mit feinen, regelmäßig orientirten Einlagerungen des Doppelsalzes, welche durch die Lichtreflexion an ihren zahlreichen Facetten bedingen, dass das Ganze fast undurchsichtig trübe wird und kaum mehr einem Krystall ähnlich sieht. (Fig. 222 *f*.) Auch die Ausbildung der Flächen wird durch die fortgesetzten störenden Aufwachsungen sehr beeinträchtigt und schließlich ist von ihnen nichts mehr zu bemerken, es bilden sich unregelmäßig begrenzte Knollen, welche nur noch durch einseitige Auswüchse, Verzerrungen nach dieser und jener Richtung einigermaßen an die Form des ursprünglichen Krystalls erinnern.

Auch bei dem Zusammenkrystallisiren von regulärem, rhomboedrischem und rhombischem salpetersaurem Ammoniak und Salmiak, sowie von Kali- und Natronsalpeter mit Chlorkalium oder Chlornatrium zeigen sich ähnliche Erscheinungen, und einige andere werden noch später bei Besprechung der Krystallisation von Gemengen Erwähnung finden.

Bei dem Zusammenkrystallisiren dieser Nitrate und Chloride treten übrigens freiwillige Fortwachsungen und in Folge dessen regelmäßige Gemenge nur selten ein. Gewöhnlich scheiden sich zunächst die beiden Krystalle, z. B. Ammoniumnitrat und Chlorammonium, getrennt nebeneinander aus, sobald aber ein Krystall des ersteren Salzes auf einen Salmiakkrystall auftrifft, wächst dieser sofort längs der Oberfläche des Nitratkrystalls weiter, sie mit einem äußerst feinen Netzwerk feiner Krystallfäden überziehend, welche bald von dem wachsenden Krystall eingeschlossen werden und eine ähnliche Trübung veranlassen, wie bei den selbständig auftretenden Einlagerungen. (O. L. 1877.)

Diese Erscheinung bringt deutlich zur Anschauung, dass in dem Hofe eines Nitratkrystalls die Lösung an Chlorid bedeutend übersättigt ist, während sie, wie früher erörtert, für den wachsenden Krystall selbst minder concentrirt ist, als die übrige Lösung.

Vermuthlich gehören hierher auch manche Vorkommnisse regelmäßig orientirter Einschlüsse bei Mineralien, so z. B. bei dem sogenannten Sonnenstein, einem Oligoklas von Twedestrand, auch Aventurinfeldspath genannt. Wird ein Spaltungsstück dieses Minerals in richtige Stellung vor das Auge gebracht, so erblickt man einen intensiven metallischen Reflex aus dem Innern, dessen Ursache, wie schon die Beobachtung mit der Lupe lehrt, zahlreiche in paralleler Stellung eingelagerte Lamellen bilden.

Scheerer (1845) schreibt hierüber: »Man hat bisher angenommen, dass der eigenthümliche flimmernde Lichtreflex, welcher sich zeigt, wenn ein Stück des Sonnensteins bei darauffallendem Lichte hin- und hergedreht wird, entweder von äußerst feinen Sprüngen im Innern des Minerals oder von eingeschlossenen Glimmerblättchen herrühre. Die mikroskopische und chemische Untersuchung hat mir jedoch gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass das Lichtspiel des Aventurinfeldspathes von kleinen, lamellenförmigen Eisenglanzkrystallen herrührt, welche in seiner Masse zerstreut liegen. .....

»Betrachtet man einen Splitter des Sonnensteins unter dem Mikroskop, so erblickt man eine große Menge sehr scharf ausgebildeter tafelförmiger Krystalle, welche großentheils sechsseitig sind, und deren Farbe zwischen hellgelb und roth nüancirt, sich aber mitunter auch, wegen Undurchsichtigkeit ihrer Masse, schwarz zeigt. Man überzeugt sich leicht, dass diese verschieden gefärbten Krystalle alle von derselben Art sind, und dass die erwähnten Nüancen nur von der verschiedenen Dicke der Tafeln herrühren. Die Tafeln liegen zum Theil parallel den Blätterdurchgängen des Oligoklases; häufig haben sie aber auch eine andere Lage, von welcher später die Rede sein wird.«

Nach Schrauf (1869) ist das Schillern des Labradorit (zuerst von Nils Nordenskiöld (1830), von Reusch und Vogelsang (1868) untersucht) zum Theil ebenfalls solches Aventurisiren; außerdem findet sich aber noch ein anderer in verschiedenen Figuren auftretender Farbenschiller, der damit nicht identisch ist, das Labradorisiren, welches im Gegensatz zu ersterem sich ändert, wenn das Präparat mit polarisirtem oder homogenem Lichte beleuchtet wird.

»Dieser Schiller besitzt eine lasurblaue Grundfarbe, welche zwischen den lichten und dunkelsten Nüancen wechselt. Der Rand der Figur wird durch eine Mischung dieses Blau mit Lichtgoldgelb gekennzeichnet, welche Mischung ein metallisch glänzendes Lichtgrün erzeugt. Es tritt dieser lichtgoldengrüne Schiller auch bei den Unterbrechungen der Figur durch interponirte dunkle, nicht labradorisirende Lamellen auf. Die äußerste Umgrenzung der Figur wird gleichsam durch zwei dunkle parallel laufende Streifen gebildet, welche durch eine sehr schmale goldenschimmernde Leiste getrennt sind.«

d) Mischkrystalle.

Man kann bei den Mineralien mit regelmäßigen Einlagerungen im Unklaren darüber sein, ob sie wirklich in der dargelegten Weise durch alternirendes Fortwachsen der fremden Substanz auf der Oberfläche des Wirthes und nachfolgende Ueberwucherung durch die Substanz des letz-

teren entstanden sind oder in anderer Weise. Bei den Mischungen von Kupferchlorid mit Chlorkalium oder Chlorammonium lässt sich indess der Process des Fortwachsens bis zu gewissem Grade direkt mikroskopisch verfolgen und es scheint darnach wohl kaum fraglich, dass die Erklärung oder richtiger Beschreibung des Vorgangs wirklich zutreffend ist.

Weit zahlreicher als die Fälle, in denen deutliche Gemenge der beiden Substanzen auftreten, sind nun aber diejenigen, bei welchen eine alternirende Anlagerung der einen und andern Substanz nicht nachweisbar ist, bei welchen sich anscheinend beide Stoffe, eine homogene Mischung bildend, gleichzeitig anlagern, und es kann fraglich erscheinen, ob die obige Auffassung der Entstehungsweise auch hier zutrifft.

Zu Gunsten dieser Auffassung würde sprechen, dass nach J. M. Thomson (1879) die Zusammensetzung der Mischkrystalle wesentlich von der Schnelligkeit der Bildung abhängt.

Aus gemischten übersättigten Lösungen von $MgSO_4$ und $NiSO_4$ wurden, wenn die Krystallisation sehr rasch erfolgte, Krystalle erhalten, welche die beiden Salze in demselben Verhältnis wie die Lösung enthielten; erfolgte aber die Krystallisation langsam, so schied sich zunächst das Nickelsalz fast rein aus. Dieses Resultat lässt sich indess, wie später folgende Beispiele zeigen, nicht verallgemeinern, da zuweilen sogar der umgekehrte Fall eintritt, und es erscheint auch zweifelhaft, ob die von Thomson gemeinten Krystalle wirklich homogene Mischkrystalle waren.

Nach v. Hauer (1878) erhält man Mischkrystalle von ausgezeichneter Durchsichtigkeit aus den gemischten Lösungen der Doppelsulfate von Kobalt, Nickel und -Kupferkalium oder -Ammonium mit einer Lösung der entsprechenden Zinksulfate.

Ein Gemenge der Kobalt- und Nickelsulfate, welche complementäre Farben haben, giebt, insbesondere wenn noch Zinksulfat beigemengt wird, fast farblose, etwas lichtgrau gefärbte Krystalle. Eine Lösung von Kobalt- und Kupfersulfat setzt ausgezeichnet schöne violette Krystalle ab u. s. w. Gewöhnlicher Alaun mit sehr wenig Chromalaun gemengt giebt leicht-amethystfarbige Krystalle, mit etwas stärkerem Zusatz von Chromalaun aber durchsichtige, im durchfallenden Licht violette, im reflektirten prachtvoll rubinrothe Krystalle u. s. w.

Ferrid- und Kobalt-Cyankalium gemengt geben orangegelbe Krystalle. Magnesium-Kaliumsulfat, in dem ein Theil des letzteren durch Kaliumchromat ersetzt ist, liefert ausgezeichnet durchsichtige, gelbe Krystalle, die vollständig den spezifischen Habitus des reinen Doppelsulfates haben. Das Gleiche zeigt die entsprechende Magnesium-Ammoniumverbindung. Ein Gemenge von Eisen- und Kupfersulfat mit ein wenig Kobaltsulfat giebt stahlgraue Krystalle u. s. w.

Kopp (1879) empfiehlt als ausgezeichnete Beispiele für isomorphe

Mischungen: Regulär: Alaun und Chromalaun (violett). Tetragonal: Selensaures Zink + 6 aq und schwefelsaures Nickel + 6 aq (dunkelgrün). Rhombisch: Zinkvitriol + 7 aq und magnesiahaltiger Nickelvitriol (grün) + 7 aq. Monosymmetrisch: Zink- oder Magnesiumkaliumsulfat über rothes Kobalt- oder bläulichgrünes Nickel- und blaues Kupferkaliumsulfat. Asymmetrisch: Manganvitriol + 5 aq und Kupfervitriol + 5 aq.

Prächtige Beispiele von Mischungen in allen Verhältnissen liefern die mikroskopischen Krystallisationen verschiedener Doppelsalze der Oxalsäure, welche ich Herrn Kehrmann verdanke. Dieselben sind: Oxalsaures Thonerde-Kali $K_6 Al_2 (Cr_2 O_4)_6 + 6$ aq (farblos), oxalsaures Manganoxyd-Kali $K_6 Mn_2 (C_2 O_4)_6 + 6$ aq (blassroth), oxalsaures Chromoxyd-Kali $K_6 Cr_2 (C_2 O_4)_6 + 6$ aq (violett), oxalsaures Eisenoxyd-Kali $K_6 Fe_2 (C_2 O_4)_6 + 6$ aq (grün) und oxalsaures Kobaltoxyd-Kali $K_6 Co_2 (C_2 O_4)_6 + 6$ aq (rosenroth). Es gelingt leicht Krystalle herzustellen, welche in der einen Hälfte aus der einen Verbindung, in der andern aus einer andern bestehen und dazwischen ganz allmähliche Uebergänge der Farben zeigen.

Zahlreiche und schöne Beispiele von Mischkrystallen liefert das Mineralreich, wobei allerdings Beobachtung der Entstehung unmöglich ist und nur die wechselnde chemische Zusammensetzung darauf hinweist, dass wirklich Mischkrystalle vorliegen.

Nachfolgend gebe ich eine Zusammenstellung solcher Mineralien, welche als isomorphe Mischungen betrachtet werden, entnommen aus einer Abhandlung von Alois Schwarz*), welche selbst wieder im Wesentlichen der »Tabellarischen Uebersicht der Mineralien« von P. Groth (II. Aufl.) entnommen ist.

I. Elemente.

Selenschwefel	(S, Se)	monosymmetrisch
Allemontit	(As, Sb)	rhomboedrisch
Tetradymit	(Bi, Te)	-
Silberamalgam	(Hg, Ag)	regulär
Goldamalgam	(Au, Hg, Ag)	-

II. Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon und Wismuth.

Selenwismuthglanz	$Bi_2 (Se, S)_3$	rhombisch
Zinkblende	$(Zn, Fe, Mn, Ca) S$	regulär
Eisennickelkies	$(Fe, Ni) S$	regulär hemiedrisch
Kobaltglanz	$(Co, Fe) As S$	- -
Arsennickelglanz	$(Ni, Fe) As S$	- -

*) Isomorphismus und Polymorphismus der Mineralien. Mähr. Ostrau, Commissionsverlag von Prokisch's Nachf. 1884.

Korynit	$(Ni, Fe)\ (As, Sb)\ S$	regulär hemiedrisch
Speiskobalt	$(Co, Ni, Fe)\ As_2$	- -
Chloanthit	$(Ni, Co, Fe)\ As_2$	- -
Arsenkies	$Fe\ (As, S)$	rhombisch
Kobaltarsenkies	$(Fe, Co)\ (As, S)_2$	-
Wolfachit	$(Ni, Fe)\ (As, S, Sb)_2$	-
Safflorit	$(Co, Fe, Ni)\ As_2$	-
Weißnickelkies	$(Ni, Co, Fe)\ As_2$	-
Kupferbleiglanz	$(Pb, Cu_2)\ S$	regulär
Jalpait	$(Ag, Cu)_2\ S$	-
Eukairit	$(Cu, Ag)_2\ Se$	-
Silberkupferglanz	$(Cu, Ag)_2\ S$	rhombisch
Kobellit	$3\ PbS\ (Bi, Sb)_2\ S_3$	-
Stylotyp	$2\ (Cu, Ag)_2\ S \cdot Te\ S\ Sb_2\ S_3$	-
Tetraedrit (Fahlerz)	$\left\{ \begin{matrix} 4\ (Cu_2, Fe, Zn)\ S \cdot As_2\ S_3 \\ 4\ (Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)\ S \cdot Sb_2)\ S_3 \end{matrix} \right\}$	regulär tetraedisch-hemiedrisch
Quecksilberfahlerz	$4\ (Cu_2, Hg_2, Fe\ Zn)\ S\ (Sb, As)_2\ S_3$	-

III. Verbindungen mit Sauerstoff.

Titaneisen	$(Fe, Ti)_2\ O_3$	rhomboedrisch

IV. Haloidsalze.

Embolit	$Ag\ (Cl, Br)$	regulär
Jodobromid	$Ag\ (Cl, Br, J)$	-
Pachnolith	$(Na_2, Ca_2)\ Fl_6 \cdot Al_2\ Fl_6$	monosymmetrisch

V. Carbonate.

Dolomit	$(Ca, Mg)\ CO_3$	rhomboedrisch
Ankerit	$(Ca, Mg, Fe, Mn)\ CO_3$	-
Breunerit	$(Mg, Fe)\ CO_3$	-
Eisenzinkspath	$(Zn, Fe, Mn, Ca, Mg)\ CO_3$	-
Oligonspath	$(Fe, Mn)\ CO_3$	-
Alstonit	$(Ba, Ca)\ CO_3$	rhombisch
Manganocalcit	$(Mn, Ca, Mg, Fe)\ CO_3$	-

VI. Sulfate.

Glaserit	$(K, Na)_2\ SO_4$	rhombisch
Barytocoelestin	$(Ba, Sr)\ SO_4$	-
Luckit	$(Fe, Mn)\ SO_4 + 7\ H_2O$	monosymmetrisch
Pisanit	$(Fe, Cu)\ SO_4 + 7\ H_2O$	-

VII. Molybdän- und wolframsaure Salze.

Cuproscheelit	$(Ca, Cu)\ WO_4$	tetragonal
Wolframit	$(Mn, Fe)\ WO_4$	monosymmetrisch

VIII. Aluminate und Ferrate.

Eisenspinell	$(Mg, Fe)(Al, Fe)_2 O_4$	regulär
Chromspinell	$(Fe, Mg)(Al, Cr, Fe)_2 O_4$	-
Zinkspinell	$Zn(Al, Fe)_2 O_4$	-
Dysluit	$(Zn, Mn)(Al, Fe)_2 O_4$	-
Franklinit	$(Fe, Mn, Zn) Fe_2 O_4$	-
Chromit	$(Fe, Cr)(Cr, Fe)_2 O_4$	-
Manganspinell	$(Mn, Mg)(Fe, Mn)_2 O_4$	-
Jakobsit	$Mn(Fe, Mn)_2 O_4$	-

IX. Phosphate, Arseniate, Antimoniate, Tantalate, Vanadate und Niobate.

Triphylin	$Li(Fe, Mn) PO_4$	rhombisch
Lithiophylit	$Li(Mn, Fe) PO_4$	-
Atopit	$(Ca, Na_2, Fe, Mn)_2 Sb_2 O_7$	regulär
Mikrolith	$(Ca, Mn, Mg)_2 Ta_2 O_7$	-
Niobit	$Fe(Nb, Ta)_2 O_6$	rhombisch
Tantalit	$Fe(Ta, Nb)_2 O_6$	-
Polysphärit	$(Pb, Ca)_5 Cl (PO_4)_3$	hexagonal - pyramidal - hemiedrisch
Campylit	$Pb_5 Cl ((As, P) O_4)_3$	-
Hedyphan	$(Pb, Ca)_5 Cl (As O_4)_3$	-
Triplit	$(Fe, Mn)_2 Fl PO_4$	monosymmetrisch
Triploidit	$(Mn, Fe)_2 (OH) PO_4$	-
Descloizit	$(Pb, Zn)_2 (OH) VO_4$	-
Volborthit	$(Cu, Ca)_2 (OH) VO_4$	?
Cabrerit	$(Ni, Mg, Co)_3 (As O_4)_2 + 8 H_2O$	monosymmetrisch
Köttigit	$(Zn, Co, Ni)_3 (As O_4)_2 + 8 H_2O$	-
Eosphorit	$(Mn, Fe) Al (OH_2) PO_4 + H_2O$	rhombisch
Childrenit	$(Fe, Mn, Ca) Al (OH)_2 PO_4 + H_2O$	-

X. Silicate.

Helvin	$(Mn, Be, Fe)_7 Si_3 O_{12} S$	regulär-tetraedrisch-hemiedrisch
Manganepidot	$Ca_2 (Al, Mn, Fe)_3 (OH)(SiO_4)_3$	monosymmetrisch
Orthit	$(Ca, Fe)_2 (Al, Ce, Fe)_3 OH (Si O_4)_3$	-
Monticellit	$Ca(Mg, Fe) Si O_4$	rhombisch
Olivin	$(Mg, Fe)_2 Si O_4$	-
Titanolivin	$(Mg, Fe)_2 (Si, Ti) O_4$	-
Hortonolith	$(Fe, Mg, Mn)_2 Si O_4$	-
Röpperit	$(Fe, Mn, Zn, Mg)_2 Si O_4$	-
Knebelit	$(Mn, Fe)_2 Si O_4$	-

Troostit	$(Zn, Mn, Fe, Mg)_2 Si O_4$	hexagonal-rhombo-edrisch-tetartoedr.
Grossular	$Ca_3 (Al, Fe)_2 (Si O_4)_3$	regulär
Hessonit	$(Ca, Fe)_3 Al_2 (Si O_4)_3$	-
Pyrop	$(Mg, Fe, Ca)_3 Al_2 (Si O_4)_3$	-
Almandin	$(Fe, Ca, Mg)_3 (Al, Fe)_2 (Si O_4)_3$	-
Spessartin	$(Fe, Mn)_3 (Al, Fe)_2 Si O_4)_3$	-
Anomit	$((K_2 H Al_3), (Mg, Fe)_6) (Si O_4)_3$	monosymmetrisch
Meroxen	$((K_2 H (Al, Fe)_3), (Mg, Fe)_6) Si O_4)_3$	-
Lepidomelan	$((K H_2 Fe, Al)_3), (Fe, Mg)_6) Si O_4)_3$	-
Hauyn	$(Na_2, Ca)_3 (Al O)_4 (S O_4) (Si O_3)_4$	regulär
Bronzit	$(Mg, Fe) Si O_3$	rhombisch
Hypersthen	$(Mg, Fe) Si O_3$	-
Diopsid	$Ca (Mg, Fe) Si_2 O_6$	monosymmetrisch
Fassait	$(Mg, Fe) Ca Si O_6$	-
Augit	$(Mg, Fe) (Al, Fe)_2 Si O_6$	-
Spodumen	$(Li, Na) Al Si_2 O_6$	-
Rhodonit	$(Mn, Ca) Si O_3$	asymmetrisch
Fowlerit	$(Mn, Fe, Ca, Zn, Mg) Si O_3$	-
Babingtonit	$(Ca, Fe, Mn) Si O_3) (Fe_3 (Si O_3)_3)$	-
Strahlstein	$(Mg, Fe)_3 Ca Si_4 O_{12}$	monosymmetrisch
Pargasit (Hornblende)	$((Mg, Fe)_2 ((Ca Mg Si_2), Al, Fe)_4) Si_2 O_{12}$	-
Glaukophan	$((Na_2 Al_2), ((Mg, Fe)_3 Ca)) Si_4 O_{12}$	-
Kaliorthoklas	$(K, Na) Al Si_3 O_8$	-
Natronorthoklas	$(Na, K) Al Si_3 O_8$	-
Barytfeldspath	$((K Al Si) (Ba Al Al)) Si_2 O_8$	-
Mikroklin	$(K, Na) Al Si_3 O_8$	asymmetrisch
Albit	$Na, K) Al Si_3 O_8$	-
Oligoklas, Labradorit	$((Na Al Si), (Ca Al Al)) Si_2 O_8$	-
Brewsterit	$H_4 (Sr, Ba, Ca) Al_2 (Si O_3)_6 + 3 H_2 O$	monosymmetrisch
Titanit	$(Ca, Fe)_2 Ca Ti ((Si, Ti) O_3)_5$	-
Yttrotitanit	$Ca_2 (Al, Fe, Y_2 ((Si, Ti) O_3)_5$	-

Zum Verständnis dieser Tabelle muss noch beigefügt werden, dass z. B. $(Ca, Mg) CO_3$ eine Mischung von $Ca CO_3$ und $Mg CO_3$ nach veränderlichem Verhältnis bedeutet. Ob wirklich alle die angegebenen Formeln zutreffend sind, ist sehr fraglich, da in vielen Fällen die Verbindungen, durch deren Mischung das Mineral entstanden sein soll, unbekannt sind. Indess bieten sie immerhin einen Anhaltspunkt, wenn man versuchen wollte, die Verbindungen künstlich herzustellen.

Obschon nun derartige Mischkrystalle bereits seit alter Zeit den

Mineralogen bekannt waren, so hielt man die fremden Beimischungen im Allgemeinen nur für Verunreinigungen, mechanische Einschlüsse während der Krystallisation, und legte ihnen keine besondere Bedeutung bei. Doch machte bereits **Fuchs** auf die merkwürdige Erscheinung aufmerksam, dass diese fremden Beimischungen meist selbst in gleicher oder ähnlicher Form krystallisiren.

Die ersten Versuche bei künstlichen Präparaten wurden von **Mitscherlich** (1819) ausgeführt. Bei Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze bemerkte nämlich **Mitscherlich**, dass Salze der gleichen Basis auch die gleiche Krystallform haben und wurde hierdurch auf die Vermuthung geführt, dass ähnliche chemische Zusammensetzung auch gleiche Krystallform und Zusammenkrystallisiren bedinge. In der That fand sich dies auch in etlichen anderen Fällen, namentlich bei den Sulfaten der schweren Metalle bestätigt und letztere vermochten aus gemischten Lösungen in beliebigem Verhältnis Mischkrystalle zu bilden.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass das Gesetz, welches die Bildung von Mischkrystallen regelt, nicht so einfach ist, wie **Mitscherlich** angenommen hatte. So erkannte man bald, dass absolute Gleichheit der Formen nicht durchaus nöthig ist, dass vielmehr auch Krystalle von annähernd gleicher Form* Mischkrystalle bilden können. **Rammelsberg** verallgemeinerte den Satz noch dahin, dass es genügt, dass die Axenverhältnisse in einfachem rationalem Verhältnis stehen. Schließlich hat man auch angenommen, dass Uebereinstimmung der optischen Eigenschaften oder der inneren Struktur überhaupt das wesentlich Bedingende sei; die neuesten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass auch dies nicht das Maßgebende sein kann.

Noch weit weniger streng lässt sich das zweite Moment, die Analogie der chemischen Zusammensetzung, aufrecht erhalten, wie dies überhaupt an sich ein völlig unklarer Begriff ist. Man hat versucht das Gesetz dahin abzuändern, dass die Atomzahl oder die Summe der Werthigkeiten dieselbe sein müsse, oder dass eine gewisse Zahl von Atomen übereinstimmend sein müsse (polymerer Isomorphismus von **Mosander** 1829 und **Scherer** 1846) oder dass überhaupt die chemische Constitution gleichgültig sei (**Herman**'s heteromere Isomorphie 1847 und 1848, Plesiomorphie von **Delafosse**, geometrische Isomorphie von **Wyrouboff**). Die Entdeckungen der partiellen Isomorphie von **Hjortdahl** und der Morphotropie von **Groth** lassen endlich den Isomorphismus als einen Spezialfall einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit erkennen, zu deren völliger Klarstellung indess noch sehr viele weitere Untersuchungen erforderlich sein werden. Da die Besprechung dieser Verhältnisse nicht in

* Homöomorphie Wyrouboff 1881.

das Gebiet der »Molekularphysik«, sondern der »allgemeinen Chemie« gehört, beschränke ich mich auf die gegebenen Andeutungen.

Immerhin scheint es mir zweckmäßig, eine Reihe von Beispielen zu beschreiben, bei welchen die sich mischenden Substanzen entweder nur sehr entfernte, oder gar keine krystallographische und chemische Aehnlichkeit besitzen, da bis jetzt kein Mittel gefunden wurde, diese Mischungen von eigentlichen sogenannten isomorphen zu unterscheiden, so dass anzunehmen ist, dass es sich in beiden Fällen genau um denselben Vorgang handle, mag man nun die Mischkrystalle als feinkörnige Gemenge oder auf irgend welche andere Art entstanden denken.

1) Salmiak mit Eisenchlorid. — Wird krystallisirender Salmiaklösung auch nur eine Spur von Eisenchlorid zugesetzt, so verschwindet die Neigung zur Bildung oktaedrischer Formen gänzlich und es treten scharfkantige, regelmäßig gebildete Würfel auf. Wird nun der Zusatz von Eisenchlorid so sehr vergrößert, dass die Flüssigkeit merklich gelb gefärbt erscheint, so macht sich alsbald ein weiterer Einfluss des Zusatzes geltend, indem nun auch die Krystalle sich mit einer gelben Schicht überziehen und zwar von weit dunklerem Ton als die Lösung selbst, gerade als ob die Krystalle den Farbstoff der Lösung mit großer Kraft an sich heranzögen und auf ihrer Oberfläche fixirten. Die nun neu entstehenden Krystalle erscheinen durch ihre ganze Masse hindurch gelb gefärbt und Beobachtung im polarisirten Lichte zeigt beginnende Doppelbrechung. Je mehr der Zusatz von Eisenchlorid vergrößert wird (wobei gleichzeitiger Zusatz von Salzsäure zweckmäßig ist), um so mehr wächst auch die Intensität der Färbung der Krystalle, welche bis zu einem sehr dunkeln Rothgelb (etwa der Farbe von Kalibichromat) ansteigen kann. Die Beobachtung im polarisirten Lichte zeigt dann einen höchst auffälligen Dichroismus, insofern die Seiten der Würfel durch die Diagonalen in vier Sektoren getheilt erscheinen, von welchen zwei gegenüberstehende stark rothgelb gefärbt sind, die anderen zwei blass hellgelb, falls die Polarisationsebene des Lichtes einer Seitenkante des Würfels parallel steht. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die Krystalle in dieser Stellung dunkel, dreht man sie aber bis zum Zusammenfallen der Diagonalen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols, so erscheinen sie hell und zwar wieder verschieden gefärbt, z. B. das eine Paar blau, das andere roth. (Die Erscheinung ist also ähnlich derjenigen, die eintritt, wenn ein durch innere Spannungen doppeltbrechend gemachter Körper mit einem Gypsblättchen combinirt wird und man könnte annehmen, dass die Doppelbrechung zum Theil bedingt sei durch innere Spannungen, zum Theil durch Einlagerung einer an und für sich doppeltbrechenden Substanz.)

Bei raschem Wachsthum treten der Regel entsprechend die Ecken

der Würfel hornartig hervor und es entstehen vierstrahlige Sterne. Bei sehr raschem Wachsthum und nicht allzugroßem Gehalt an Eisenchlorid können auch eigentliche Skelette entstehen, welche dann aber fast farblos sind und sich erst allmählich, in dem Maße als sich das Wachsthum verlangsamt, mit einer gelben Rinde überziehen.

Krystalle, die anfänglich in fast reiner Lösung gewachsen waren und weiter wachsen, während man der Lösung immer mehr Eisenchlorid zusetzt, zeigen im Innern noch einen weißen isotropen Kern, der nach Außen hin allmählich in die rothgelbe doppeltbrechende Rindensubstanz übergeht. Aehnliches findet sich auch bei Krystallen, die bereits in stark erhitzter Lösung entstanden waren und sich dann langsam beim Erkalten vergrößerten.

Bei sehr stark vergrößertem Zusatz an Eisenchlorid treten neben den gefärbten Salmiakkrystallen Krystalle eines Doppelsalzes von Salmiak und Eisenchlorid auf, welche gleichfalls rothgelb sind und schöne, vollkommen ausgebildete oktaederähnliche Formen des rhombischen Systems bilden, fast stets Combinationen von Makro- und Brachydoma. Sehr häufig sind dieselben zu Zwillingen verwachsen.

Wird ein solcher, durch rechtwinklig gekreuzte Streifungen leicht kenntlicher Zwilling im polarisirten Lichte beobachtet und zwar in solcher Stellung, dass die kurze Diagonale des Nicols der Streifung des auf der breiten Fläche liegenden Krystalls parallel ist, so erscheint der letztere dunkelrothgelb, der andere hellgelb, also ganz so wie die Sektoren der gelbgefärbten Salmiakkrystalle. Diese Uebereinstimmung des Dichroismus legt die Vermuthung nahe, dass es gerade diese Doppelverbindung von Salmiak und Eisenchlorid sei, die in feinster Vertheilung mit der Substanz der Salmiakkrystalle gemengt die eigenthümliche Färbung dieser letzteren hervorrufe. Vielleicht ist auch die Bildung der Zwillinge in ähnlicher Weise durch die Salmiakkrystalle veranlasst, wie dies oben von Kupferchloridzwillingen nachgewiesen wurde, deren Entstehung durch Anlagerung von Kupferchloridnadeln an einen Doppelsalzkrystall bedingt ist, der selbst sich der Wahrnehmung entzieht oder überhaupt nur kurze Zeit existirte und sich dann wieder auflöste.

Auf Tafel III ist, im Wesentlichen nach einer Photographie, ein Salmiak-Eisenchloridpräparat schematisch dargestellt unter der Annahme, dass die Lösung rechts unten nur reinen Salmiak, links oben reines Doppelsalz Eisenchlorid-Chlorammonium enthalte. In der reinen wässrigen Lösung bildeten sich die bekannten oktaedrischen Skelette von Salmiak. Sobald diese die Mischzone erreichten, ging das oktaedrische Wachsthum plötzlich in trigonales über und bald verschwanden die feinen Aestchen und die Enden der Stäbe verdickten sich keulenartig, unter immer intensiver werdender Färbung, zu verzerrten Würfeln.

Mitten in der Mischzone sieht man rothgelbe Würfel mit stark hervortretenden Ecken und Diagonalen und links oben die reinen Doppelsalzkrystalle. (O. L. 1883.)

2) Salmiak und Eisenchlorür. — Nachdem es gelungen war, Mischkrystalle von Salmiak mit Eisenchlorid-Chlorammonium herzustellen, schien es nicht unwahrscheinlich, dass vielleicht auch eine Aufnahme von Eisenchlorür in Salmiak möglich sei. Diese erwartete Bildung von Mischkrystallen blieb in der That nicht aus. Wenn auch eine merkliche Färbung der Salmiakkrystalle wegen der geringen Intensität der Färbung des Eisenchlorürs nicht erkannt werden konnte, so zeigte sich der Einfluss der Beimischung dennoch ganz deutlich in der ausgesprochenen Neigung des Salmiaks zur Bildung von Würfeln, der Doppelbrechung dieser Würfel und endlich einer höchst auffälligen Wachsthumserscheinung. Während nämlich sonst die Anomalien des Wachsthums der Regel folgen, dass die Ecken am stärksten hervortreten, so bleibt hier das Wachsthum derselben zurück und zwar in so hohem Grade, dass scharfe einspringende Winkel entstehen (Fig. 223), gerade als läge hier nicht ein einheitlicher regulärer Würfel, sondern ein Durchkreuzungszwilling des rhombischen oder monosymmetrischen Systems vor. Die Auslöschungsrichtungen sind den Kanten parallel, es ist somit anzunehmen, dass die eingelagerten Partikelchen senkrecht zu den Flächen stehen und nadelförmigen Habitus haben, so dass sie borstenartig aus der Fläche herauszutreten suchen und dadurch die eigenthümlichen Erhöhungen auf den letzteren hervorrufen, indem ihre Zwischenräume sich da, wo sie parallel sind, alsbald mit Salmiaksubstanz ausfüllen, wodurch die einzelnen Borsten zu einer compakten Masse verkittet werden, während hingegen an den Ecken, woselbst sie um 90° divergiren, diese Ausfüllung durch Mangel an Salmiaksubstanz nicht möglich ist. Unter Umständen lässt sich durch sehr stark vergrößerten Zusatz von Eisenchlorür diese Borstenbildung in der That beobachten und außerdem zeigt sich das Vorhandensein einer Einlagerung sehr deutlich bei dem durch schwache Erwärmung bewirkten Wiederauflösen der Krystalle, indem die Borstensubstanz sich leichter löst und daher rascher verschwindet als die verkittende Salmiakmasse, so dass letztere in Form eines feinen Staubes übrig bleibt und erst bei höher gesteigerter Temperatur ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden kann. (O. L. 1883.)


Fig. 223.

3) Salmiak mit Manganchlorür. — Ganz wie bei Mischung mit Eisenchlorür nehmen Salmiakkrystalle auch bei Krystallisation in Gegenwart von Manganchlorür anscheinend in ziemlich reichlichem Maße das letztere Salz in sich auf, wie sowohl an der zur Würfelbildung hinneigenden Aenderung des Habitus, sowie der deutlich wahrzunehmenden

Doppelbrechung zu erkennen ist. Bei beträchtlichem Gehalt an dies
Beimischung verlieren die Grenzflächen ihre Ebenheit, werden rauh un
unregelmäßig gewölbt und schließlich verschwindet die Würfelform b
auf Spuren. (O. L. 1883.)

4) Salmiak mit Nickelchlorür. — Ist Nickelchlorür vorherr
schend, so entstehen neben den durch Beimengung ganz unförmlich ge
wordenen Salmiakkrystallen auch kleine Kryställchen des reinen Nickel
chlorürs und zwar solche der wasserarmen Modifikation. Bei längere
Beobachtung gelingt es manchmal, ein solches Nädelchen in einen Salmiak
krystall übergehen zu sehen. Es bildet dann der nadelförmige Krystal
eine Hauptaxe des entstehenden Oktaeders, d. h. eine Diagonale des i
dem capillaren Raume entstehenden quadratischen Durchschnittes des Ok-
taeders. Die zweite und dritte Diagonale wird ebenfalls von einer sol-
chen Nadel gebildet, so dass ein Oktaeder entsteht, dessen Diagonale
aus reinem Nickelsalz bestehen, während die einzelnen Oktaeder mi
einem sehr feinkörnigen Gemenge von Salmiak und Nickelchlorür aus-
gefüllt werden. (Fig. 224 *a*.) Dass das Gemenge wirklich körnig ist, er-
hellt schon aus dem geringen Grade von Durchsichtigkeit, welcher sich
geradezu bis zur Undurchsichtigkeit steigern
kann, sodann aber durch die Erscheinungen
im polarisirten Lichte. Stehen die Diagona-
len denjenigen der Nicols parallel, so tritt
längs dieser Diagonalen vollkommene Aus-
löschung ein; die Sektoren dagegen erschei-
nen vielfach farbig gesprengelt, ein deut-
liches Zeichen, dass die Masse nicht homogen, sondern durch zahlreiche
Einlagerungen unterbrochen ist. Nimmt der Gehalt der Lösung an Sal-
miak zu, so treten die Mitten der Sektoren stärker hervor, der Durch-
schnitt verwandelt sich in einen Kreis und dann in ein Quadrat, d. h.
also der Krystall nach einander in eine Kugel und einen Würfel (Fig.
224 *b*). In gleichem Maße mit der Zunahme des Salmiakgehaltes wird
auch die Granulirung feiner, um schließlich völlig zu verschwinden, so
dass zuletzt durchaus klare, aber immer noch doppeltbrechende Würfel
entstehen, welche, abgesehen von den hörnerartig vorspringenden Ecken,
auch eine durchaus glatte Oberfläche aufweisen. Aehnlich wie bei Eisen-
chlorür zeigen bei mittlerem Salmiakgehalt und kurzer Dauer des Wachs-
thums die Krystalle die Eigenthümlichkeit der Bildung rechteckiger Auf-
sätze auf den Würfelflächen d. h. die Bildung einspringender Winkel an
den Ecken. In noch höherem Grade scheint Aufnahme von Nickelchlorür
möglich zu sein, wenn der Lösung gleichzeitig etwas Cadmiumchlorid (eine
Spur) beigesetzt wird. Die Krystalle erscheinen dann deutlich grün und
eignen sich sehr gut zur Demonstration. (O. L. 1883.)





Fig. 224.

5) Salmiak mit Kobaltchlorür. — Die entstehenden Mischkrystalle zeigen, abgesehen von der Farbe, so viele Aehnlichkeit mit den Nickelchlorür-Salmiakmischungen, dass eine nähere Beschreibung überflüssig erscheint. Zur Demonstration empfiehlt sich ebenfalls ein geringer Zusatz von Cadmiumchlorid.

Aus langsam erkaltender, heiß gesättigter Lösung kann man sehr große Mischkrystalle ziehen, welche je nach der Menge des zugesetzten Kobaltsalzes blassrosenroth bis dunkel blau-violett gefärbt sind. In letzterem Falle sind die Krystalle undurchsichtig und halten sich nicht an der Luft, da sie das wasserärmere Kobaltsalz beigemengt enthalten, welches allmählich Wasser aus der Luft anzieht und so die Bildung einer rosenrothen Rinde auf den Krystallen bewirkt. Man verfährt zweckmäßig so, dass man ca. 20 cm lange und 3—4 cm weite Reagenzcylinder mit heißer Lösung füllt, ein dünnes Holzstäbchen als Krystallisationskern hineinstellt, dann zustöpselt und ringsum mit heißem Sand umgibt, welcher in einem Blechbehälter enthalten ist. Dieser selbst wird wieder in einen größeren Behälter eingeschlossen und der Zwischenraum mit Stroh ausgefüllt.

Die Tafel V*a* zeigt ein mikroskopisches Präparat der Mischkrystalle, welches rechts unten vorwiegend Salmiak, links oben vorwiegend Kobaltchlorür enthält. Man sieht dabei, wie die Krystalle mit zunehmendem Gehalt an Kobaltsalz immer unförmlicher werden. Die blassrosafarbenen Höfe um die Krystalle werden unten noch besprochen werden. (O. L. 1883).

6) Kupferchlorid-Chlorammonium und Eisenchlorid. — Das tetragonale Doppelsalz krystallisirt unter dem Mikroskop in eisenchloridhaltigen Lösungen in sehr flachen Linsen (Tafeln parallel zur Basis), welche auf die Kante gestellt lebhaften Dichroismus zeigen, nämlich dunkelgelb, wenn die größte Dimension parallel war der großen Diagonale des Nicols, blaugrün wenn senkrecht dazu. Es ist hieraus zu schließen, dass die Doppelsalzkrystalle etwas, wenn auch nur wenig Eisenchlorid aufnehmen können. Bei einzelnen Exemplaren zeigte sich die Eisenchloridfärbung namentlich in zwei gegenüberliegenden Sektoren. Bei Krystallisation im Großen erhielt ich kugelige oder eiförmige gelbgrüne Salmiakkrystalle. (O. L. 1883.)

7) Kupferchlorid-Chlorammonium und Kobaltchlorür. — Bei erheblichem Zusatz von Kobaltchlorür erscheinen ähnlich wie im vorigen Falle die Doppelsalzkrystalle dichroitisch. Ist die große Axe des Nicols der Längsrichtung der Krystalle parallel, so erscheinen dieselben rosenroth, im entgegengesetzten Falle weiß, d. h. farblos. (O. L. 1883.)

8) Cäsiumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid. — Cäsiumchlorid krystallisirt ähnlich wie Chlornatrium in scharfkantigen Würfeln. Bei Salmiakzusatz werden dieselben größer, so dass offenbar Mischung

(des $LiCl$) um und zwar fast momentan. Sie erscheinen dann gestreift und unregelmäßig begrenzt, wie es Fig. 225*a* zeigt. Die Auslöschungsrichtungen sind wie zuvor den Seiten parallel. Erwärmt man bis zur Auflösung, so bleibt eine zarte flockige Masse die Conturen des Krystalls andeutend etwas länger stehen. (Fig. 225*b*.) Beim Wiedererkalten bilden sich in der Nähe kleine Würfelchen, welche geschnürten Packeten gleichen (Fig. 225*c*) und offenbar eisenchloridhaltige Zwillinge der doppeltbrechenden Modification des Chlorlithiums darstellen. Die Auslöschungsrichtungen liegen diagonal, doch werden die Krystalle meist nur grau, nicht völlig schwarz. Dreht man dann nach rechts oder links, so wird je nach dem Sinne der Drehung das eine oder andere Paar der Sektoren hell oder dunkel. Häufig sind die Seiten nicht gerade, sondern stumpfwinklig gebrochen, oder die Ecken abgestumpft und eingebogen, auch ist sehr oft das Kreuz, welches die Grenzen der Individuen angiebt, nicht zusammenhängend, sondern in zwei von einander getrennte Bögen aufgelöst. Beim Weiterwachsen besetzen sie sich mit kleinen Würfelchen und wachsen zu unförmlichen Aggregaten heran.

Mit Kobaltchlorür scheint das Lithiumchlorid keine Mischkrystalle bilden zu können. Beim Zusammenbringen der beiden Stoffe in Lösung entsteht sofort eine schöne blaue Verbindung, welche bei vorherrschendem Gehalt an Kobaltchlorür auch in Form feiner Nadeln auskrystallisirt. Aehnlich wie im Falle der Beimischung von Eisenchlorür scheidet sich übrigens das Lithiumchlorid in Form regulärer Würfel aus, die später inhomogen und doppeltbrechend werden. Bringt man solche durch Erwärmen theilweise zum Auflösen und kühlt dann wieder ab, so entstehen die packetähnlichen Zwillinge, aber nicht in Würfelform, sondern als dünne Lamellen, häufig mit gleichmäßig gewölbten Flächen und kreisrundem Umriss, also linsenförmig. In Folge des Contrastes gegen die tiefblaue Lösung erscheinen sie intensiv rosa gefärbt, indess nicht stärker als gleichzeitig vorhandene Luftblasen, so dass aus dieser Färbung keineswegs ein Schluss auf Beimischung von Kobalt gezogen werden kann. Auch durch photographische Aufnahme konnte keine röthliche Färbung erkannt werden, obschon in Folge der Inactivität der rothen Strahlen sich dieselbe deutlich hätte bemerkbar machen müssen. (O. L. 1885.)

11) Salmiak mit Roseokobaltchlorid. — Wird einer heißgesättigten Salmiaklösung etwas Roseokobaltchlorid zugesetzt, so zeigt sich mikroskopisch beobachtet die Krystallisation beim Abkühlen wesentlich gestört. Die sonst regelmäßig gebildeten, mit stetig gewölbten Flächen begrenzten, kantenlosen Skelette werden sehr unregelmäßig und lassen allenthalben scharfe Ecken und Kanten hervortreten, ohne dass es indess zur Bildung deutlich erkennbarer vollkommener Krystalle käme. Aehnliches beobachtet man, wenn man eine größere Quantität der Lösung

der Abkühlung überlässt. Es bilden sich Skelette, deren Spitzen in scharfkantige, spitze Rhomboeder mit schmalen Abstumpfungen der Polkanten auslaufen und welche außerdem nicht farblos wie die reinen Salmiakkrystalle, sondern deutlich rosa gefärbt sind. Dieselbe Lösung scheidet nach längerer Zeit beim allmählichen Verdunsten ziemlich große, intensiv rosenroth gefärbte Würfel ab, die jedoch nur so lange sie noch sehr klein sind einigermaßen regelmäßige Begrenzung haben, dann aber alsbald nach der Richtung einer Diagonale sich unverhältnismäßig verlängern und so zu mehr oder minder schiefen Parallelepipeden mit sehr unregelmäßig gewölbten und ausgehöhlten Flächen auswachsen, selbst wenn man dieselben mit möglichster Vorsicht zu züchten versucht. Die Erhöhungen, durch deren ungleiche Größe wesentlich die Verzerrungen der Krystalle bedingt sind, scheinen von den vierkantigen Ecken eines würfelähnlichen Ikositetraeders gebildet zu werden, besitzen aber stets sehr gerundete Kanten. Am meisten ähneln diese Gebilde den bekannten »zerfressenen« Quarzen gewisser Schweizer Fundorte. Die Färbung ist eine recht gleichmäßige, die Krystalle sind schön durchsichtig, und weder mit freiem Auge noch unter dem Mikroskop lässt sich eine Einlagerung erkennen. (O. L. 1887.)

12) Salpetersaures Ammoniak mit salpetersaurem Roseokobaltoxyd. — Setzt man zu einer heißen, sehr concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak das Roseokobaltsalz, so krystallisiren beim Abkühlen die reguläre, sowie die beiden rhombischen Modifikationen des salpetersauren Ammoniaks unverändert aus, die einaxige (rhomboedrische oder tetragonale?) dagegen zeigt ganz wesentlich geänderten Habitus. Während sie sonst in Form zierlicher Skelette erscheint, welche einigermaßen an die Skelette von Salmiak erinnern, bildet sie nun sehr große dünne Blätter, deren Umrisse so unregelmäßig und in Folge der geringen Dicke schwach sichtbar sind, dass eine nähere Bestimmung der Form ganz unmöglich wird. Vermuthlich findet auch hier eine Beimischung des Roseokobaltsalzes statt, doch sind die Blättchen zu dünn, um eine solche an der Färbung zu erkennen. (O. L. 1887.)

13) α-Naphtylaminsulfosaures Natrium und das Isomere. — Wird eine kleine Menge der stabilen Modifikation des α-Salzes in die Mitte einer übersättigten Lösung des isomeren gebracht, erwärmt bis zum nahezu vollständigen Auflösen und nun wieder abgekühlt, so sieht man die übrig gebliebenen Fragmente der stabilen Modifikation des α-Salzes sich zunächst wieder zu vollkommenen Krystallen ergänzen; in dem Maße aber, als sie in die Mischzone der beiden Lösungen hineinwachsen, wird die Begrenzung undeutlicher, die Tafeln schärfen sich außerordentlich dünn messerartig zu und erhalten schließlich stark gebogene Kanten oder gar völlig kreisförmigen Umriss und gleichmäßig

gewölbte Flächen, so dass sie sehr dünnen Linsen zu vergleichen sind. Letzteres gilt namentlich von den Kryställchen, welche sich in der Mischzone in dem an dem isomeren Salz reichern Theile neu bilden. Es liegt also hier eine auffallende Aenderung des Habitus vor, die möglicherweise durch eine Aufnahme des isomeren Salzes bedingt ist. Jedenfalls ist eine Anziehung der β-Verbindung durch die α-Krystalle deutlich zu erkennen, insofern bei fortschreitender Abkühlung sich an die in beschriebener Weise deformirten Krystalle Blättchen der β-Verbindung in regelmäßiger Stellung (so dass die Diagonalen parallel sind) anlagern und rasch den Krystall überwuchern, wobei allerdings bald die regelmäßige Orientirung, wohl durch Verzweigung der neu angesetzten Kryställchen, gestört wird. Neben den so überwucherten Krystallen des α-Salzes scheiden sich die der β-Verbindung in gewöhnlicher Form aus, sie sind somit nicht im Stande, merkliche Mengen von dem α-Salz in sich aufzunehmen. (O. L. 1887.)

14) Chlorsaures (bromsaures) und salpetersaures Natron und Kali. — Mallard (1887) beobachtete, dass sowohl chlorsaures (bromsaures) Natron mit salpetersaurem, wie auch die entsprechenden Kalisalze miteinander Mischkrystalle bilden. Nach meinen eigenen Beobachtungen kann ich dies bestätigen, ja die beiden Präparate, insbesondere die Kalisalze, bilden geradezu schöne Demonstrationspräparate. Die von Mallard angenommene Dimorphie des chlorsauren und bromsauren Natrons, aus welcher er den Schluss zieht, dass diese Körper isomorph seien, habe ich indess nicht auffinden können.

15) Neutrales Ammonium- und Thalliumracemat. — Nach Wyrouboff (1886) krystallisiren diese beiden Salze zusammen aus, obschon sie, sowohl durch Spaltbarkeit wie Habitus erheblich verschieden sind.

16) Ammonium- und Kaliumbichromat und -sulfat. — Wyrouboff (1880) beobachtete Zusammenkrystallisiren von $(NH_4)_2\,O \cdot 2\,Cr\,O_3$ und $(NH_4)_2\,O \cdot H_2\,O \cdot 2\,SO_3$, ferner von $K_2\,O \cdot 2\,Cr\,O_3$ und $K_2\,O \cdot H_2\,O \cdot 2\,SO_3$ und $Na_2\,Cr\,O_4 + 2\,H_2O$ und $Na_2\,SO_4$. (Ersteres Salz soll 10% des letzteren aufnehmen können.) Es wäre noch näher zu untersuchen, ob die erhaltenen Krystalle wirklich Mischkrystalle waren und nicht etwa nur solche mit unregelmäßigen Einschlüssen.

e) Optische Anomalien.

Der Umstand, dass von allen Körpern, welche homogene Mischkrystalle bilden, auch schöne Ueberwachsungen sich herstellen lassen, dadurch, dass man einen Krystall der einen Substanz in einer Lösung der andern weiterwachsen lässt, scheint mir darauf hinzuweisen, dass

die beiden Erscheinungen. die Bildung von Schicht- und Mischkrystallen. ihrem Wesen nach durchaus identisch sind. dass man also namentlich die Bildung von Mischkrystallen nicht als eine eigenthümliche Art chemischer Verbindung zu der rein mechanischen Verbindung von Schichtkrystallen in Gegensatz bringen dürfe. Wohl kann man die Bildung von Mischkrystallen in Parallele stellen zu der Bildung physikalischer Lösungen, denn, ob nicht etwa solche nur äußerst feine mechanische Gemenge sind. lässt sich nicht entscheiden und es würden dann gerade die Mischkrystalle zeigen. dass ein stetiger Uebergang zwischen den deutlich grobkörnigen mechanischen Gemengen und den scheinbar homogensten Mischungen, die sich auch mit Hülfe der stärksten Mikroskope nicht mehr auflösen lassen. möglich ist.

Dass die Mischkrystalle übrigens keineswegs immer so sehr homogen sind, wie es den Anschein hat, lehrt jede nähere Untersuchung eines solchen. So äußert sich z. B. Frankenheim* hierüber in folgenden Worten:

»Es ist eine für Mineralien nur sehr wenige Ausnahmen erleidende Regel. dass die krystallisirten Mischungen isomorpher Körper trübe oder ganz undurchsichtig werden, auch wenn ihre Bestandtheile für sich ganz durchsichtig sind. Die kohlensauren Metalloxyde von den Formen des Kalkspaths oder des Aragonits sind in reinem Zustande ganz durchsichtig. Aber von den in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art sind es nur die reinsten Varietäten, alle anderen sind mehr oder weniger undurchsichtig. Ganz übereinstimmende Resultate erlangt man bei den natürlichen schwefelsauren und phosphor- oder arseniksauren Salzen und bei den Silikaten in der Form der Augite und Feldspathe.

». . . . Der Kalkspath selbst kommt, wenn er rein ist und nicht aus Zwillingen besteht, dem Typus eines normalen Krystalls so nahe, wie wir es nur in der Natur finden. Die Krystall- und Spaltungsflächen sind eben und glänzend, die Durchsichtigkeit so vollkommen. wie im reinsten Glase, aber drei bis vier Hunderttheile kohlensaure Magnesia. Eisen oder Mangan. die für sich eben so durchsichtig sind wie der kohlensaure Kalk, reichen hin, um ihn milchweiß oder grau, die Oberfläche uneben, gestreift oder drusig, die Spaltungsflächen gekrümmt, unterbrochen und ungleich zu machen und Absonderungsflächen hervorzubringen, die dem reinen Krystall fehlen. Man findet in großen Sammlungen unter den zahlreichen Krystallen dieser Gruppe, in denen ein Theil des kohlensauren Kalkes durch ein isomorphes Salz vertreten ist, oft kein einziges Exemplar, in dem sich nicht sehr deutliche Zeichen einer gestörten Bildung nachweisen ließen.«

* In Uebereinstimmung damit stehen auch die Beobachtungen von v. Hauer 1878.

Zu den Unvollkommenheiten, welche Mischkrystalle zeigen, gehören ferner die anomalen Polarisationserscheinungen.

Dass solche bei Krystallen überhaupt möglich sind, wurde schon von Brewster (1815) bei Steinsalz, Flussspath, Diamant und Alaun gefunden. Später (1821) fügte er diesen Beispielen auch noch den Boracit bei.

Biot (1841) unternahm eine sehr eingehende Prüfung des optischen Verhaltens von Alaun, Steinsalz, Flussspath, Salmiak, Boracit und Apophyllit, welche ihn zu einer Theorie führte, die alsbald näher besprochen werden soll. In neuerer Zeit haben sich verschiedene Forscher von Neuem mit diesen Erscheinungen beschäftigt.

1) Alaune. — Frankenheim fand wohl zuerst, dass eine Ursache solcher anomaler Doppelbrechung eine fremde Beimischung sein könne.

»Der Ammoniakalaun unterscheidet sich vom Kalialaun nur durch die Vertretung eines Mischungsgewichtes unter 71. Dennoch reicht schon eine kleine Beimengung von Ammoniakalaun zum Kalialaun hin, um optische Eigenschaften hervorzubringen, welche dem reinen Ammoniakalaun fehlen, nämlich die von Biot (1822) untersuchte lamelläre Polarisation.«

Klocke (1880) gelangte zu ganz gleichen Resultaten:

»Interessant ist der Fall, dass die verschiedenen Mischungen aus Kali- und Chromalaun alle Doppelbrechung zeigen, während die Componenten beide isotrop sind. ....

»Krystalle, welche aus isomorphen Mischungen verschiedener Alaunarten bestanden, fand ich stets, in der beim Ammoniak-Thonerdealaun beschriebenen Art, stark doppeltbrechend, und zwar zeigte sich dies schon bei den kleinen Krystallen von 1—2 mm Durchmesser.«

Immerhin berechtigten diese vereinzelten Resultate noch nicht zu weitergehenden Schlüssen. Erst die sehr eingehenden, auf Veranlassung von Klocke ausgeführten Arbeiten von Brauns (1883) ergaben die strenge Gültigkeit des Gesetzes in so vielen Fällen, dass dasselbe wohl unbedenklich als Thatsache betrachtet werden darf.

»Die 1—6 mm großen Krystalle wurden durch Abkühlung einer angesäuerten, für Zimmertemperatur wenig übersättigten Lösung dargestellt. Ueber tausend Krystalle aus etwa hundert angesetzten Lösungen gelangten zur Prüfung.

»Krystalle von Ammoniak-Thonerdealaun, erhalten aus einer Lösung, der nur 1 % der Menge des Ammoniakalauns Kalialaun zugesetzt war, [illegible] och isotrop. Bei 5 % Zusatz zeigten sich schwache, nur mit Hülfe [illegible] den Polarisationsapparat eingeschalteten empfindlichen Gyps- [illegible] wahrnehmbare Spuren von Doppelbrechung. Bei 10 % wurde

die Doppelbrechung schon ohne Gypsblättchen erkennbar und Krystalle aus Lösungen gleicher Gewichtstheile Ammoniak und Kalialaun waren am stärksten doppeltbrechend; sie zeigten zwischen gekreuzten Nicols das Hellblaugrau bis Weiß der ersten Ordnung.

»Von jeder optisch aktiven Krystallisation wurde eine Probe analysirt und stets Kalium nachgewiesen.«

Gleiche Resultate ergaben Mischungen, hergestellt aus Kalialaun + Chromalaun, Chromalaun + Kali-Eisenalaun, Eisenalaun + Ammoniakalaun. Krystalle der reinen Substanzen ergaben in allen Fällen inaktive Krystalle.

»Eine Ausnahme schienen anfänglich die Krystalle des von einer renommirten chemischen Fabrik als »purissimum« bezogenen Kali-Eisenalauns zu machen, welche doppeltbrechend und bei zunehmender Größe von Sprüngen durchsetzt waren. Die chemische Analyse ergab aber, dass sie Thonerde und Ammon enthielten.«

Was nun das optische Verhalten von Platten anbelangt, welche in verschiedener Richtung aus derartigen anomal doppeltbrechenden Alaunplatten geschnitten sind, so stehen die Resultate verschiedener Forscher nicht ganz in Einklang. Nach den Beobachtungen von Brewster (1816), Biot (1841), Reusch (1867) und Mallard (1876) würde die Polarisation fehlen bei Platten, die parallel zu einer Oktaederfläche geschliffen sind, weshalb Mallard zu der Ansicht gelangte, dass ein Oktaeder von Alaun aus acht hexagonalen Pyramiden bestehe, deren Spitzen im Centrum des Krystalls zusammentreffen, während die Basen die Oktaederflächen bilden.

Nach Klocke ist diese Beobachtung unrichtig, es zeigen vielmehr in allen Fällen, wenn der Krystall überhaupt doppeltbrechend ist, auch Platten parallel den Oktaederflächen Doppelbrechung. Nachfolgend bringe ich die von Klocke selbst gegebene Beschreibung dieser Polarisationserscheinungen mit einigen Kürzungen wörtlich zum Abdruck.

»Diejenigen Alaunkrystalle, welche in oktaedrischen Platten die regelmäßigsten Polarisationserscheinungen darboten, waren durch langsame freiwillige Verdunstung auf dem Boden einer Schale entstanden und hatten etwas über 1 cm im Durchmesser. Sie hatten sämmtlich mit einer Oktaederfläche aufgelegen und erschienen vermöge des bekannten rascheren Wachsthums nach den Seiten senkrecht zur Auflagerungsfläche b- deutend [illegible] höchstens 5 mm dick. Der durch die Hebung [illegible] Kr[illegible] [illegible]hsens auf der Unterseite entstandene vert[illegible] [illegible] stallen zur Erhöhung der Durchsicht[illegible] [illegible] sechsseitige Platten von circa 3 mm [illegible] [illegible]hem Lichte, abgesehen von den nie[illegible] [illegible] durchaus homogen erschienen. Zw[illegible]

gekreuzten Nicols hellt jede solche Platte das Gesichtsfeld mit einer hellblaugrauen Färbung auf, wenn nicht etwa ein Theil der Platte sich gerade in einem unwirksamen Azimuth befindet. . . . Zwei Systeme schwarzer Banden durchziehen dieselbe, ein radiales den Mittelpunkt mit den Ecken verbindendes und ein dem Umriss der Platte parallel laufendes.

»Die Anzahl der radialen Streifen ist stets an die Anzahl der Ecken der Platte gebunden; im vorliegenden Falle finden wir also deren sechs. Sie sind nicht in allen Fällen streng geradlinig, sondern zuweilen ein wenig geknickt oder gewellt, übrigens so, dass die Richtung von der Mitte nach den Ecken im Wesentlichen nicht verlassen wird. Dreht man die Platte in ihrer Ebene, so bemerkt man, dass diese radialen schwarzen Streifen ihre relative Lage nicht absolut beibehalten, sondern sehr kleine Schwankungen nach rechts oder links in einem der Plattendrehung entgegengesetzten Sinne machen.

»Die ganze Platte wird durch diese radialen schwarzen Streifen in sechs Sectoren zerlegt, deren Größe sich nach der Länge der Kanten richtet, welchen sie anliegen, und die Länge dieser Kanten wechselt ihrerseits wieder mit der gerade zur Ausbildung gelangten Verzerrung und der Stelle des Krystalls, welcher die Platte entnommen ist. . . .

»Die Schwingungsrichtungen in jedem Sektor sind parallel und senkrecht zu der anliegenden Kante.

»Schaltet man das Gypsblättchen vom Roth der ersten Ordnung ein, so nehmen die beiden Sektoren, durch welche die Mittellinie*) des Gypsblättchens der Länge nach hindurchgeht, ein Gelb der ersten Ordnung, die anderen Sektoren ein Blau oder Violett der zweiten Ordnung an. Die beiden oben erwähnten Streifensysteme behalten das Roth des Gesichtsfeldes bei; die Farben der Sektoren gehen an der Grenze der Streifen allmählich in das Roth derselben über**). Die intensivste Färbung erhält jeder Sektor, wenn die Elasticitätsaxen des Gypsblättchens senkrecht, respektive parallel zu seiner Randkante sind. . . .

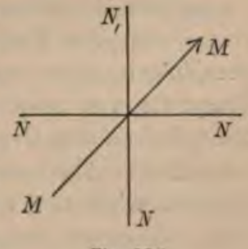


Fig. 227.

*) Richtung der kleineren Elasticität, in der Fig. 227 mit MM bezeichnet. Dieses Schema giebt die Lage der Nicolhauptschnitte NN und $N'N'$, sowie die Lage des Gypsblättchens an. Je nachdem unter Anwendung dieses Gypsblättchens die Theile einer Krystallplatte blau, roth oder gelb erschienen, sind sie bei den folgenden Figuren dunkel, mittel oder hell schraffirt.

**) Besonders bei Anwendung einiger Vergrößerung wird der Unterschied dieses verschwommenen Ueberganges gegen eine scharfe Zwillingsgrenze sehr deutlich. In den Holzschnitten konnte bei der Kleinheit der Figuren diese Beschaffenheit der schmalen Grenzzone nicht gut wiedergegeben werden.

Dreht man die Platte in ihrer Ebene, so wechseln die Farben der Sektoren mit einander ab. Von der Stellung der Fig. 229 ausgehend, welche die Platte in der Auslöschungslage zweier Sektoren darstellt, werden z. B. bei einer Drehung nach rechts die rothen Sektoren gelb, die [illegible] die gelben blau u. s. f. Jeder Sektor, in die Lage des vorhergehenden gebracht, erhält genau dessen Farbung. Sämmtliche sechs Sektoren verhalten sich also, sowohl was ihre Auslöschungslage als die Farbung, die sie dem Gypsblättchen ertheilen, anbetrifft, unter einander gleich.



Fig. 229.

Denkt man sich die Substanz der Platte innerhalb jedes Sektors in Streifen parallel den respektiven Randkanten zerlegt, so verhalten sich die Streifen wie gespannt in ihrer Längsrichtung, wie von Reusch durch Druckversuche bei den [illegible] Erscheinungen in hexaedrischen Platten zeigte. Ich habe dies für die [illegible] Platten durch folgenden Versuch [illegible] Comprimirt man eine sechsseitige [illegible] Alaunplatte senkrecht zu zwei ihrer Randkanten, und bringt sie so in den Apparat, dass die Druckrichtung der Mittellinie des Gypsblättchens [illegible] erscheint in der durch die Compression [illegible] Farbe die Alaunplatte gelb. [illegible] Stellung der Druckrichtung gegen die Mittellinie des Gypses [illegible] Druck beide Farben in denselben [illegible] Alaune darbieten.

[illegible] lässt sich hieraus erkennen, wenn [illegible] Alaunplatte mit [illegible] Eine homogene [illegible] ertheilt beim [illegible] wie die [illegible] Stellung [illegible] nicht nur bei dem [illegible] sondern auch bei jeder anderen [illegible] durch Gypsblättchen [illegible] Alaun verhält sich [illegible] bekanntlich optisch [illegible] comprimirten Alaun und somit die [illegible] optisch negativ ansprechen.

Dass die Richtung der [illegible] Randkanten der Plat-

* Nach M. [illegible] bei comprimirtem Alaun [illegible] zusammen, wie das [illegible]

ten lag, war übrigens nicht ausnahmslos der Fall; ich fand zuweilen auch Krystalle, in welchen die Spannungsrichtung in jedem Sektor einer Platte senkrecht zu der anliegenden Randkante war. . . . .

»Um beurtheilen zu können, ob es sich hier nur um ein zufälliges Wechseln der Spannungsrichtung handle, unterzog ich mich der Mühe, aus einer sehr großen Anzahl von Krystallen verschiedener Provenienz Platten zu schleifen, und fand:

1) dass sich alle Platten eines und desselben Krystalls, unabhängig von der krystallographischen Orientirung, bezüglich der Spannungsrichtung unter einander gleich verhalten;
2) dass sämmtliche Krystalle einer und derselben Krystallisation (d. h. gleichzeitig aus einer Lösung in demselben Gefäß entstanden) sich unter einander gleich verhalten;
3) dass bei verschiedenen, übrigens unter merklich gleichen Umständen entstandenen Krystallisationen bald die eine, bald die andere der beiden angegebenen Spannungsrichtungen vorkommt (am häufigsten die zuerst angegebene Richtung).

»Weitaus häufiger als in der bisher geschilderten hohen Regelmäßigkeit treten die Polarisationserscheinungen in den oktaedrischen Platten unregelmäßig auf. Anstatt der Aufhellung der ganzen Platte zwischen gekreuzten Nicols und ihrem Zerfallen in Sektoren durch radiale Streifen zeigen sich dann nur unregelmäßige, verschwommen begrenzte hellgraublaue, mit dunklen isotropen Stellen untermischte Partien, welche mit dem Gypsblättchen theils blau, theils gelb werden und bei der Drehung der Platte ihre Farben vertauschen. Statt der regelmäßigen schwarzen Streifensysteme finden sich, besonders bei recht großen Platten, unregelmäßig verlaufende gekrümmte schwarze Banden und Kreuze, die bei der Platte in ihrer Ebene sich verändern und wandern, gerade so wie in gespannt eingetrockneten Gelatineplatten.

»Andere Krystalle zeigten statt einiger weniger, aber größerer doppeltbrechender Partien viele kleine ganz unregelmäßig zerstreute doppeltbrechende Stellen, die ebenfalls mit dem Gypsblättchen theils gelb, theils blau wurden, so dass solche Platten ein der Aggregatpolarisation ähnliches Bild gaben. Von solchen Krystallen, die mit doppeltbrechenden Stellen ganz übersäet erscheinen, bis zu denen, wo sie ganz fehlen, sind alle Uebergänge vorhanden, in denen die aktiven Stellen immer spärlicher auftreten.

»Das Zerfallen der parallel den Hexaederflächen geschliffenen Platten in vier Sektoren ist schon seit Biot's Arbeit bekannt. Dieselben werden durch ein schwarzes Kreuz, die Diagonalen der quadratischen, zwischen den gekreuzten Nicols hellgraublau erscheinenden Platte hervorgerufen, welches bei einer ganzen Drehung der Platte unverändert

seine Lage in derselben beibehält und sich in keiner Stellung aufhellt. Diese Lage entspricht der Projektion zweier Hauptsymmetrie-Ebenen des Oktaeders.

»Die Sektoren haben dieselbe Lage der optischen Elasticitätsaxen, wie ich es bei den Sektoren der oktaedrischen Platten beschrieben habe, nämlich senkrecht respektive parallel ihren Randkanten. Die quadratische Form der Platte bedingt daher eine gemeinschaftliche Dunkelstellung der Platte für alle vier Sektoren der Platte, und zwar immer dann, wenn eine auf der Plattenebene senkrechte Dodekaederfläche in die Hauptschwingungsrichtungen der Nicols fällt. Das Maximum der Aufhellung findet statt, wenn eine solche Fläche einen Winkel von 45° mit jenen Richtungen macht.

»Eine parallel einer Dodekaederfläche geschliffene Platte erhält rhombischen Umriss. Zwischen gekreuzten Nicols wird sie nach Mallard durch ein diagonales schwarzes Kreuz in vier gleiche helle Felder getheilt. Ich fand die Arme desselben gebogen und geknickt; bei einer Drehung der Platte wanderten sie etwas hin und her und zwar, wie oben bei den oktaedrischen Platten angegeben, in einem der Drehung entgegengesetzten Sinne. Außer diesen schwarzen, vom Mittelpunkt ausstrahlenden Streifen sind auch solche vorhanden, welche parallel dem Umriss der Platte verliefen und ihren Ort bei Drehung der Platte beibehielten.

»Je zwei gegenüberliegende Sectoren löschen gleichzeitig aus, und zwar wenn die ihnen anliegenden Seiten des Rhombus in die Schwingungsrichtungen der Nicols fallen, wie auch Mallard angiebt. Mit dem Gypsblättchen werden zwei Felder gelb, die anderen zwei blau und verhalten sich ganz wie die früher beschriebenen Sektoren. . . . .

»Versetzt man eine Lösung von Ammoniak-Thonerde-Alaun mit Ammoniak, so dass sie etwas sogenannten neutralen Alaun enthält, so krystallisirt aus ihr der gewöhnliche Alaun nicht immer in Oktaedern, sondern zuweilen in Würfeln aus; er ist in dieser Form unter dem Namen »kubischer Alaun« bekannt. Die Krystalle, welche ich erhielt, zeigten sich sämmtlich doppeltbrechend. Ihre Kleinheit (von höchstens 2 mm Kantenlänge) erlaubte ausschließlich nur die Beobachtung senkrecht zu den natürlichen Würfelflächen und erforderte das Mikroskop.

»Wo die Erscheinung am regelmäßigsten war, zeigte sich eine Hexaederfläche durch ihre Diagonalen [illegible] r Sektoren getheilt, in je zwei sich gegenüber liegend[illegible] blättchen gelb, und in je zwei blau gefärbte. Die [illegible] ses ist senkrecht zu den Randkanten der gelben Se[illegible] ben auf das Maximum ihrer Intensität eingestellt sind [illegible] xen jedes Feldes lagen senkrecht und parallel der [illegible] kante. Alle vier Sektoren einer

Platte besaßen daher eine gemeinsame Dunkelstellung, wenn die seitlichen Hexaederflächen in die Polarisationsebenen des Instrumentes fielen.

»Die Erscheinung bietet zwar denselben Anblick dar, wie bei den hexaedrischen Platten, die aus Oktaedern geschnitten sind, doch darf nicht vergessen werden, dass die Figuren in diesen beiden Fällen nicht dieselbe Lage gegen die Axen des Krystalls haben, sondern um 45° gegeneinander gedreht sind, indem bei einer hexaedrischen Platte aus einem Hexaeder die Randkanten der Platten Hexaederkanten sind, bei einer hexaedrischen Platte aus einem Oktaeder dagegen Combinationskanten $\infty O \infty : O$ (001 : 111). Wir sehen also die Lage der Elasticitätsaxen beeinflusst von der Krystallform; sie wechselt mit dieser bei gleicher Substanz.«

Nach den Untersuchungen von Brauns (1885) zerfallen die Alaunmischkrystalle in zwei Gruppen: bei der einen geht die kleinere Elasti-



Fig. 229. Fig. 230.

citätsaxe in jedem Sektor (in Platten $\parallel O$) der Randkante parallel (Fig. 229 *a*), bei den anderen steht sie senkrecht auf derselben (Fig. 229 *b*). Zur ersten Gruppe gehören die Mischkrystalle von Ammoniak- und Kalialaun, zur andern: von Ammoniak- oder Kali- mit Eisenalaun und Ammoniak- oder Kali- oder Eisen- mit Chromalaun.

Bei Mischungen von Kali- und Chromalaun zeigten zuweilen die Oktaederflächen eine »polyedrische« Streifung, hervorgebracht durch alternirendes Auftreten vicinaler Flächen, nämlich auf die Oktaederflächen aufgesetzter Pyramiden. Die Eintheilung in Sektoren erfolgte dann so, wie der innere Theil von Fig. 230 zeigt, d. h. entsprechend den Kanten der Pyramiden, nicht den Diagonalen der Oktaederflächen, wie gewöhnlich.

Ließ man einen derartigen Krystall in reiner Alaunlösung weiterwachsen, so umgab er sich mit einer isotropen Rinde oder in gemischter Lösung mit einer doppeltbrechenden. Der letztere Fall ist in Fig. 230 dargestellt.

Da Mischkrystalle von Ammoniak- und Kalialaun entgegengesetzten optischen Charakter besitzen, wie solche von Ammoniak- und Eisenalaun, so war zu vermuthen, dass Mischungen aller drei Alaune keine Doppel-

brechung zeigten. Diese vermuthete Superposition der optischen Anomalien fand sich in der That durch das Experiment bestätigt.

Aehnliche Erscheinungen, wie bei gewöhnlichem Alaun beobachtete Klocke (1880) auch bei anderen Alaunarten, namentlich Thalliumalaun ($Tl_2SO_4Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$) zeigte eine so intensive Doppelbrechung, dass schon ohne Anwendung eines Gypsblättchens lebhafte Farbenerscheinungen beobachtet wurden. Ebenso, doch schwächer, wirkte auch Selenalaun ($K_2SO_4Al_2(SeO_4)_3 + 24H_2O$).

2) Salpetersaures Blei. — Klocke war es nicht geglückt, völlig isotrope Krystalle dieses Salzes zu erhalten. Nachdem nun aber die Untersuchungen bei Alaun gezeigt hatten, dass chemische Reinheit der Lösung ein Haupterfordernis sei, gelang es Brauns, wie erwartet, auch bei Bleinitrat isotrope Krystalle zu erhalten, ja er konnte auch durch Analyse den Nachweis führen, dass die von Klocke untersuchten doppeltbrechenden Krystalle nicht rein waren, sondern eine Beimischung von Baryumnitrat enthielten. »Schon eine geringe Beimischung des isomorphen Baryumsalzes bewirkte bei Bleinitrat, im Gegensatz zu den Alaunen, starke Doppelbrechung. Stieg der Gehalt der Krystalle an Baryum, so wurden sie so stark doppeltbrechend, dass sie unter dem Polarisationsapparat bei einer Dicke von weniger als 1 mm zonenweis wechselnde Farben höherer Ordnung und überhaupt alle jene Erscheinungen zeigten, welche bereits Klocke beschrieben hat, nämlich:

»a) Platten parallel einer Oktaederfläche. Die Krystalle, in ihrem natürlichen Zustand senkrecht zu ihren breitesten Oktaederflächen betrachtet, erscheinen bei gekreuzten Nicols buntfarbig. Von der Mitte der Platte läuft nach jedem Eckpunkt ein farbiger Streifen; die Platte wird dadurch, wie beim Alaun, in sechs Sektoren zerlegt. Während aber beim Alaun die sechs radialen Streifen schwarz sind, so sind sie hier farbig, jeder besteht aus drei schmalen Streifen: blau, orange, gelb. ....

»Interessant sind die Erscheinungen, wenn man die Krystalle parallel ihrer breiten Auflagerungsfläche allmählich dünner schleift, und mit abnehmender Dicke immer wieder zwischen gekreuzten Nicols beobachtet. In drei abwechselnd gelegenen Sektoren wird dann die Doppelbrechung rasch schwächer. Drei von den sechs Randkanten der Platte sind Oktaederkanten, die drei dazwischenliegenden aber verzerrte Oktaederecken oder Combinationskanten $O:\infty O\infty$ (111 : 001). Die drei Sektoren, welche den letzteren Kanten anliegen, sind es nun, in welchen die Stärke der Doppelbrechung beim Dünnerschleifen der Krystalle rasch abnimmt, was sich zunächst in der Weise äußert, dass die Farben dieser drei Sektoren sich ändern und am Rande der Platte mit dem Roth I. Ordnung beginnen, während die Farben der drei den Oktaederkanten anliegenden

Sektoren merklich dieselben bleiben und nach wie vor mit dem Grün III. Ordnung beginnen. Bei fortgesetztem Dünnerschleifen der Platte, bis etwa 1 mm Dicke, hören die drei den Kanten $O:\infty O\infty$ (111 : 001) anliegenden Felder überhaupt auf, farbig zu sein und zeigen nur noch das Hellgraublau I. Ordnung. Auch in den anderen drei Sektoren haben sich Farben höherer Ordnung nur noch an den Rändern erhalten; nach der Mitte zu ist gleichfalls nur der hellgraublaue Ton vorhanden. Macht man die Platte noch dünner, so ziehen sich die Farben immer schmäler an den drei Oktaederkanten zusammen, und die Aufhellung in den übrigen Theilen der Platte ist eine sehr geringe. Schaltet man nun aber ein Gypsblättchen vom Roth der I. Ordnung ein, so erscheint die Platte gelb und blau gefleckt, ein Beweis, dass immer noch eine merkliche Doppelbrechung vorhanden ist.

»Aus diesen Erscheinungen muss man schließen, dass bei den untersuchten Krystallen des salpetersauren Bleies

1) die Doppelbrechung von der Mitte nach der Oberfläche zunimmt, und
2) dass die Stärke der Doppelbrechung in den Sektoren oktaedrischer Platten verschieden ist, je nachdem sie an einer Oktaeder- oder einer Combinationskante $O:\infty O\infty$ (111:001) liegen.«

»b) Platten parallel einer Hexaederfläche. Von einigen Krystallen, welche auf einer Hexaederfläche liegend sich ausgebildet hatten, brauchte ich nur die obere oktaedrische Spitze parallel der Auflagerungsfläche wegzuschleifen, um sehr brauchbare hexaedrische Platten zu erhalten. Einige zerfielen in vier parallel den Randkanten buntgestreifte Sektoren, ganz ähnlich denjenigen der oktaedrischen Platten. Die Lage der optischen Elasticitätsaxen war auch hier wieder senkrecht und parallel zu den Randkanten, so dass alle vier Felder eine gemeinsame Dunkelstellung $\|\infty O$ (101) hatten, doch blieben einige schwach gefärbte, in dieser Stellung nicht vollständig auslöschende Flecke übrig. . . . .

»Einige Platten zeigten anstatt der parallel den Rändern bunt gestreiften Sektoren eine regelmäßige, ausgezeichnet schöne Interferenzfigur, wie man sie bisher nur am gehärteten Glase kannte. Stellt man den Krystall so, dass seine beiden vertikalen Hauptsymmetrie-Ebenen in die Nicolhauptschnitte des Mikroskops fallen, so zeigt die Figur einen vierarmigen schwarzen Stern, dessen Arme nach den Eckpunkten der Platte gehen. Die an ihn angrenzenden Partien gehen durch Hellblau in Weiß über, und die vier Felder zwischen den Strahlen des Sternes zeigen gleichmäßig isochromatische Curven.« . . . .

3) Chlornatrium. — Ben Saude (1883) machte gelegentlich die Beobachtung, dass sich aus der durch Wasseranziehung aus der Luft gebildeten Lösung von klarem Stassfurter Steinsalz kleine doppeltbrechende Würfelchen absetzten. Wurden die Diagonalen der Würfelflächen den

Schwingungsebenen der Nicols parallel gestellt, so erschienen vier helle Sektoren, getrennt durch isophane Zonen. Die Schwingungsrichtungen lagen parallel und senkrecht zu den Würfelkanten und die Doppelbrechung nahm von der Mitte nach dem Rande hin zu. Ein Gypsblättchen vom Roth der I. Ordnung färbte die Sektoren gelb und blau. In reiner Chlornatriumlösung weiter wachsend umgaben sich die Krystalle mit isotroper Rindenschicht. In einer späteren Mittheilung (1883) glaubt Ben Saude als Ursache der Doppelbrechung Flüssigkeitseinschlüsse annehmen zu können und dem stimmt auch Brauns (1885) bei, indem es ihm nicht gelang, aus reiner Steinsalzlösung einschlussfreie doppeltbrechende Krystalle zu erhalten. Wohl aber gelang dies bei Anwendung von Lösungen, die mit Bromkalium versetzt waren.

4) Unterschwefelsaures Blei. — Bereits Klocke (1880) hatte das anomale optische Verhalten desselben aufgefunden und Wyrouboff (1884) glaubte auf Grund desselben die Substanz als zweiaxig betrachten zu können, obschon weitaus überwiegende andere Gründe dafür sprechen, dass das System das hexagonal-trapezoedrische ist. Brauns zeigt, dass die Anschauungen Wyrouboff's unrichtig sind, dass allerdings das von Trommsdorff bezogene Bleisalz sich als optisch zweiaxig erwies, dass es aber nicht rein war, sondern auch die isomorphen Salze von Calcium, Strontium und Baryum enthielt. Speziell für diesen Zweck hergestelltes, völlig reines unterschwefelsaures Blei zeigte nichts von Eintheilung in zweiaxige Sektoren, verhielt sich vielmehr ganz normal.

Mischkrystalle von unterschwefelsaurem Blei mit dem Strontiumsalz zerfielen, in Platten parallel der Basis betrachtet, in soviele Sektoren, als Umgrenzungselemente vorhanden waren. Der Drehung der Polarisationsebene halber, welche sich mit der Doppelbrechung combinirt, werden die Sektoren beim Drehen der Platte zwischen gekreuzten Nicols nie ganz dunkel. Die geringste Intensität zeigte jeder Sektor dann, wenn seine Randkante einen Winkel von 35° respektive 55° mit den Schwingungsrichtungen der Nicols bildete.

Mischkrystalle, die vorwiegend das Calciumsalz enthielten, zeigten die Drehung der Polarisationsebene nicht, die Auslöschung fand in jedem Sektor senkrecht und parallel zur Randkante statt. Ebenso verhielten sich Mischungen von unterschwefelsaurem Calcium und Strontium unter sich.

5) Flussspath. — Eine ausführliche Untersuchung der optischen Anomalien von Flussspath theilt Hussak (1887) mit. Er glaubt, dass hierbei ähnliche Verhältnisse wie bei Leucit und Perowskit vorliegen, hat indess den Einfluss der Temperaturänderungen auf die vermuthete Zwillingsstruktur nicht näher geprüft.

Durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen, denen sich

noch andere anreihen, darf wohl als erwiesen gelten, dass Mischkrystalle, welche sich aus durchaus isotropen Körpern zusammensetzen, Doppelbrechung zeigen und es entsteht nun die weitere Frage, wie wohl diese eigenthümliche Erscheinung zu erklären ist.

Biot, dem noch nicht bekannt war, dass fremde Beimischungen Bedingung der Entstehung anomaler Polarisationserscheinungen sind, glaubte den Grund in einer lamellaren Struktur der betreffenden Krystalle gefunden zu haben. Das durchgehende Licht würde dann an den Grenzen der einzelnen Lamellen in ähnlicher Weise polarisirt werden, wie beim Durchgang durch einen Glassatz. Aus diesem Grunde nannte er auch die Erscheinung »Lamellarpolarisation«. Die Lamellarstruktur wäre nach Biot derart aufzufassen, dass z. B. Alaunoktaeder zusammengesetzt wären aus äußerst dünnen Lamellen parallel den Oktaederflächen, welche sich nicht in absoluter Berührung finden.

Klocke (1880) macht darauf aufmerksam, dass diese Annahme keineswegs ausreicht, die Beobachtungen zu erklären. So müsste z. B. nach dieser Hypothese eine Platte parallel zur Oktaederfläche geschliffen, wenigstens in der Mitte, keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben, wie Biot allerdings gefunden zu haben glaubte, was aber, wie oben nachgewiesen, irrig ist.

Ferner machte v. Reusch darauf aufmerksam, dass sich die angenommene Lamellarstruktur in keiner Weise durch perlmutterartigen Schiller etc. veräth und dass, selbst wenn, wie namentlich bei größern Krystallen, thatsächlich Schalenbildung nach den Oktaederflächen stattfindet, die Erscheinungen doch gänzlich unabhängig davon sind, ja an den Krystallen, welche keine Durchgänge zeigen, im Allgemeinen noch schöner zu beobachten sind, als bei denjenigen mit Lamellenbildung.

Klocke schließt sich diesem Einwande ebenfalls an, bemerkt aber dazu: »Dagegen kann ich der Ansicht dieses Autors nicht zustimmen, dass die Hypothese der Lamellarstruktur nur ausreichen würde, um die Aufhellung der Platte zwischen gekreuzten Nicols zu erklären, nicht aber den charakteristischen Farbenwechsel nach Einschaltung der Gypsplatte. Wenn ich einen Glasplattensatz schief in mein Instrument einführte und um die Axe desselben drehte, so färbte sich das Gypsblättchen abwechselnd bläulich und gelblich, je nach der Lage des Glasplattensatzes zu der Mittellinie des Gypses.«

Frankenheim schließt sich ebenfalls der Theorie der Lamellarstruktur an, fasst indess die Lamellen nicht als solche gleicher Art mit losem Zusammenhang, sondern als innig zusammenhängende Schichten von verschiedenem Brechungsvermögen auf. Die betreffende Stelle in Frankenheim's Abhandlung lautet:

»Diese Polarisation beruht, wie die der Säulen aus Glasplatten, auf

dem Wechsel der Brechung, welche der Lichtstrahl auf seinem Wege erfährt. Er findet nämlich Schichten von verschiedener Brechung vor und wird bei jedem Uebergange von einer Schicht in die andere, wenn diese unter schiefen Winkeln stattfindet, theilweise polarisirt, und dieses um so vollständiger, je zahlreicher die Schichten und je größer der Unterschied in ihrem Brechungsvermögen ist. . . .

»Die Dicke der Schichten ist zuweilen dem bloßen Auge kenntlich, aber auch da, wo sie sich dem Mikroskope entziehen sollte, braucht sie noch lange nicht molekular zu sein.

»Lamelläre Polarisation findet sich auch am Steinsalz, Flussspath und vielen andern Krystallen des tesseralen Systems, aber die Beobachtungen lassen es unentschieden, was davon den eingelagerten Schichten isomorpher Körper und was Höhlungen oder Sprüngen oder auch einer ungleichförmigen Spannung im Innern angehört. Bei Krystallen anderer Systeme wird diese Art von Polarisation durch die von der Krystallform selbst abhängige gewöhnlich verdeckt.«

Die zweite Theorie, von Mallard (1876) aufgestellt, nimmt an, dass optische Anomalien nicht auftreten können, dass vielmehr das Krystallsystem stets genau den optischen Eigenschaften entspricht, so dass also anzunehmen wäre, dass durch successive Beimischung eines fremden Körpers der Krystall allmählich aus einem System in ein anderes übergehen würde, was im Allgemeinen nur möglich ist, indem er sich in einen Zwilling verwandelt.

Derartige Zwillinge sind nun allerdings nichts unmögliches. Es wurde z. B. schon früher erwähnt, dass links- und rechtsdrehende Quarze sehr häufig zu Zwillingen verwachsen auftreten, welche ganz das Aussehen eines einfachen Krystalls besitzen. Pasteur (1848) macht darauf aufmerksam, dass das schwefelsaure Kali, obschon rhombisch, häufig in anscheinend vollkommen hexagonalen Prismen auftritt, welche in Wirklichkeit Zwillingsverwachsungen sind. Eine Platte senkrecht zur Hauptaxe geschliffen zeigt sich im polarisirtem Lichte aus sechs den Kanten entsprechenden Sektoren zusammengesetzt.

Frankenheim bemerkt bezüglich solcher Zwillinge: »Was die merkwürdigen, bei verschiedenen Mineralien vorkommenden Gebilde aus mehreren symmetrisch verbundenen Individuen betrifft, so sind sie unstreitig schon als Zwillinge oder Viellinge entstanden und haben sich unter günstigen Umständen zu einem symmetrischen Ganzen ausgebildet, das sich von einfachen wohlgebildeten Krystallen oft nur mit Hülfe des Polarisationsapparates unterscheiden lässt. Man ist dadurch verleitet worden mehrere Varietäten Feldspath und Harmotom, vielleicht auch Uranit und Apophyllit einer krystallographisch höheren Klasse zuzuweisen als ihnen gebührt. Sehr wahrscheinlich sind auch die hexagonal anschießen-

den Krystalle von schwefelsaurem und chromsaurem Kali nur die Endglieder einer Reihe von Varietäten, welche durch Ueberlagerung mehrerer Individuen ihren optisch zweiaxigen Charakter um so vollständiger verlieren, je symmetrischer die Lagerung ist. Ganz so wie es auch beim Glimmer, dem Chlornatrium-Zucker und in Beziehung auf die Rotation der Polarisationsaxe beim Amethyst der Fall ist.«

Nach Mallard wären nun auch sämmtliche Krystalle mit optischen Anomalien, wie sie oben beschrieben wurden, d. h. welche im polarisirten Lichte betrachtet Eintheilung in Sektoren zeigen, als Zwillinge aufzufassen, somit die betreffenden Stoffe einem Krystallsystem von niedrigerer Symmetrie zuzuweisen, als es der äußeren Form entspricht.

Nach Bertrand (1883) zeigen sich im Mineralreiche derartige Zwillingsbildungen bei Aragonit, Alexandrit (Drillinge), Mesolith, Chiastolith, Harmotom (Vierlinge), Markasit (Fünflinge), Witherit nebst isomorphen, Chrysoberyll, Levyn, Villarsit, Phenakit (Sechslinge), Rutil, Orthoklas, Harmotom (Achtlinge), Alstonit (Zwölflinge), Eulytin (Vierlinge), Analcim und Melanophlogit (Sechslinge) u. s. w.

Klocke ist indess der Ansicht, dass die Mallard'sche Hypothese aus verschiedenen Gründen unhaltbar sei. Einerseits scheint ihm der allmähliche Uebergang eines Körpers aus einem System in ein anderes gegen Mallard's Ansicht zu sprechen, anderntheils die Möglichkeit der Verschiebung der angeblichen Zwillingsgrenzen durch Druck, wie dies unten noch näher besprochen werden soll.

Mallard hält dagegen trotz allen gemachten Einwänden seine Theorie aufrecht und es scheint in der That, dass die obigen Einwände nicht ausreichend sind, dieselbe in strenger Weise zu widerlegen. Die Unmöglichkeit eines continuirlichen Ueberganges aus einem System in ein anderes lässt sich nicht beweisen und die durch Druck entstehende Doppelbrechung kann wohl durch Superposition mit der schon vorhandenen zu einer scheinbaren Aenderung der Sektorengrenzen führen, was allerdings im Einzelnen näher zu untersuchen wäre.

Es würde zu weit führen, auf die Polemik zwischen den beiden Forschern, an welcher sich auch andere Gelehrte betheiligt haben, weiter einzugehen, zumal da dabei, wie es scheint, vielfache Missverständnisse und Uebersehen widersprechender Thatsachen das Erreichen eines klaren Ergebnisses erschwert haben.

Die dritte Hypothese zur Erklärung der optischen Anomalien ist von Marbach (1855) zuerst aufgestellt und von v. Reusch, Klocke, Klein, Ben Saude und Brauns weiter ausgebildet worden. Es ist die Annahme von inneren Spannungen. Marbach nahm an, dass der Substanz des Krystalls gleichartige Theilchen im gespannten Zustande eingelagert seien, ohne über die Ursache dieser Spannungen weitere Vermuthungen anzustellen.

Nimmt man an, dass die Mischkrystalle mechanische Gemenge der beiden verschiedenartigen Substanzen seien und dass die Temperatur im Momente der Anlagerung neuer Substanz höher sei als nach vollendeter Anlagerung, so ließe sich wohl das Auftreten von Spannungen durch die Differenz der thermischen Ausdehnungscoefficienten erklären, zumal da diese nach verschiedenen Richtungen verschieden sind, wodurch regelmäßig orientirte Spannungen entstehen müssen.

v. Reusch glaubte annehmen zu können, dass die neu angelagerte Substanz sich kurz nach dem Anlagern contrahire, indem gewissermaßen ein allmähliches Festwerden wie beim Erstarren amorpher Körper eintrete. Klocke, Klein, Ben Saude und Brauns nehmen an, dass sich die Krystalle verhalten wie eine im gespannten Zustand erstarrende Gelatinemasse, deren Spannungszustand deshalb erhalten bleibt, weil die ursprünglich vorhandenen Poren beim Erstarren sich mit fester Masse ausfüllen, so dass nach Entfernung der Kräfte, welche den Spannungszustand hervorgerufen haben, eine Rückkehr zur ursprünglichen Form ebensowenig möglich ist, als wenn man z. B. das Innere eines elastischen ausgedehnten Kautschukballons mit einer festen Masse ausfüllt. Um eine richtige Vorstellung zu erhalten, muss man sich den Krystall aus unendlich vielen solcher Blasen zusammengesetzt denken, deren jede einzelne beim Festwerden der inneren Substanz ihre Spannung beibehält. Die bleibenden Spannungen an einem Punkte sind demnach ganz unabhängig davon, was an einer andern Stelle des Krystalls geschieht.

Es muss dies besonders deshalb bemerkt werden, weil von Hirschwald (1875) der Einwand erhoben wurde, dass die inneren Spannungen in einem Krystall verschwinden müssten, wenn man denselben zerschlage, was aber nicht der Fall ist. Wird eine Platte eines anomal brechenden Krystalls zerbrochen, so nimmt vielmehr jedes weggebrochene Stück einen Theil der Figur fort, gerade so, als ob man den betreffenden Theil der Platte zugedeckt hätte, und aus den einzelnen Stücken lässt sich die Interferenzfigur der unzerbrochenen Platte wieder zusammensetzen, wie schon Biot gefunden und Klocke bestätigt hat (1880). Ebenso verhält sich auch eine im gespannten Zustande erstarrte Gelatineplatte.

Wie nun in einem Krystall, der doch nicht aus elastischen, mit später festwerdender Flüssigkeit gefüllten Blasen besteht und auch im Momente der Entstehung keinerlei äußeren Kräften ausgesetzt ist, welche innere Spannungen hervorrufen könnten, der Spannungszustand zu Stande komme, ist nach den genannten Forschern eine zur Zeit noch offene Frage. Die einzig mögliche Deutung scheint, wie bereits bemerkt, die Annahme zu sein, dass die fremde Substanz in Form kleiner Partikelchen eingelagert sei, deren thermischer Ausdehnungscoefficient von der der Grundmasse verschieden ist. Die optischen Anomalien müssten dann sehr stark

von der Temperatur abhängig sein und bei einer bestimmten Temperatur verschwinden. In wie weit Derartiges der Fall ist, müssen weitere Untersuchungen lehren. Dass in einzelnen Fällen thatsächlich die optischen Anomalien sich stark mit der Temperatur ändern, zeigen z. B. die Versuche von Ben Saude (1882) bei Analcim. Sowohl Krystalle, wie auch Gläser, in welchen durch rasche Abkühlung ein Spannungszustand hervorgerufen ist, verlieren diesen, wie Brauns (1887) gezeigt hat, durch Erwärmung.

»Glas wird durch schnelles Abkühlen in Oel doppeltbrechend, zeigt, wenn es dieselbe Form hat, dieselbe Feldertheilung wie ebenso gekühlte Steinsalzwürfel, wird durch Erwärmen lange vor dem Schmelzen einfach brechend und wenn nicht zu stark und zu lange erhitzt wurde, nach der Entfernung der Flamme wieder doppeltbrechend, alles genau wie beim Steinsalz.«*)

Wenn die Anomalien der Doppelbrechung wirklich auf inneren Spannungen beruhen, so kann man durch Compensation der Doppelbrechung durch äußere Kräfte entscheiden, in welcher Richtung ein Zug und in welcher Druck vorhanden ist. Diesbezügliche Versuche sind bereits von Reusch (1867) und in besonders großer Anzahl von Klocke ausgeführt worden in der Meinung, die Möglichkeit der Compensation der vorhandenen Doppelbrechung durch die, von äußeren Kräften hervorgerufene, Doppelbrechung beweise, dass auch erstere durch Spannungen hervorgerufen sei, wogegen sich übrigens Einwände geltend machen lassen. Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen.

»Wird auf zwei gegenüberliegende Punkte des Randes einer oktaedrischen Alaunplatte mit deutlicher Sechstheilung in der Lage der Fig. 231 *a* durch eine passende kleine Presse ein Druck in der Richtung

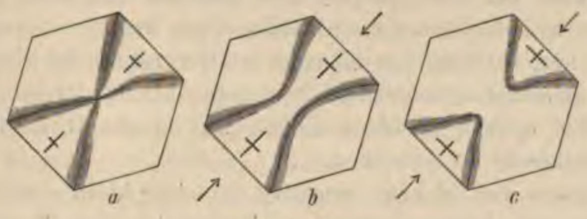


Fig. 231.

ausgeübt, wie es die Pfeile der folgenden Figuren anzeigen, so ist die eintretende Verschiebung die durch Fig. 231 *b* dargestellte, wenn die kleinere Elasticitätsaxe in den sechs Feldern der Alaunplatte ursprünglich parallel den Randkanten lag. Ist die Richtung der kleineren Elasti-

*) Siehe pag. 116.

cität jedes Feldes dagegen ursprünglich senkrecht zur Randkante, so erfolgt die Verschiebung der Streifen im entgegengesetzten Sinne und ist die in Fig. 231 *c* wiedergegebene*). ....

»Aehnliches zeigten Idokras von der Mussa-Alpe und Apophyllit von Andreasberg.

»Platten dieser drei Substanzen mit unregelmäßig vertheilten dunklen Streifen und Curven ließen beim Eintreten eines seitlichen Druckes ebenfalls eine auffallende Bewegung derselben erkennen.

»Bei Aufhebung des Druckes bewegten sich in allen hier angeführten Fällen die Streifen in ihre ursprüngliche Lage zurück.

»Die beschriebene Erscheinung lässt sich sehr leicht in einer halbweichen Gelatineplatte hervorrufen. Schneidet man dieselbe in Form eines Quadrates aus (am handlichsten für das Stauroskop von 4 mm Dicke und 1,5 cm Kantenlänge) und übt von allen vier Ecken gleichzeitig nach der Mitte einen schwachen Druck aus, so erhält man auf hellgelblichem Grunde das schwarze Kreuz.

»Bei starkem Druck treten bekanntlich farbige Figuren auf wie in den gehärteten Gläsern. Hat man mehrmals hintereinander die Platte in der Richtung der Diagonalen stark gedrückt, so verschwindet die Doppelbrechung der Platte nach Aufhören des Druckes nicht mehr ganz, sondern die Figur erhält sich in der Platte nunmehr längere Zeit von selbst. Drückt man in diesem Zustande der Platte leise mit den Fingern auf die Mitten zweier gegenüberliegenden Seitenflächen, so erleidet das diagonale Kreuz dieselbe Umänderung, wie in der Idokrasplatte, nur dass bei der Gelatine die Curven eine viel größere Strecke durchwandern, als an jenem Mineral. Nach dem Aufhören des seitlichen Druckes stellt sich das diagonale Kreuz wieder her.

»Uebt man auf eine parallel zur geraden Endfläche geschnittene Platte eines optisch einaxigen Minerals einen Druck senkrecht zur optischen Axe aus, so wird das einaxige Interferenzbild der Platte bekanntlich in ein zweiaxiges umgewandelt und die Ebene der optischen Axen stellt sich bei optisch positiven Substanzen in die Druckrichtung, bei negativen senkrecht zu derselben. ....

»An Platten von Idokras (negativ) und Apophyllit (positiv), welche wirklich einaxige Partien enthielten, konnte ich dies Verhalten leicht verificiren.

»Manche parallel der geraden Endfläche geschnittene Platten dieser beiden Mineralien zeigen nun aber Viertheilung in optisch zweiaxige Felder, in denen die Tracen der Axenebenen senkrecht zu den Rand-

*) Die beiden zur Druckrichtung senkrechten Streifen der Platte sind in der gewählten Stellung aufgehellt.

kanten liegen. Im Hinblick auf das eben geschilderte Verhalten dieser Mineralien bei seitlichem Druck wird man daher sagen können: jedes Feld verhält sich bei dem positiven Apophyllit so, als ob es parallel mit der anliegenden Combinationskante zum Prisma — senkrecht dazu bei dem negativen Idokras — gespannt wäre.

»Denkt man sich nun senkrecht auf zwei gegenüberliegende Prismenflächen einen Druck ausgeübt, so müsste danach beim Idokras der Axenwinkel im ersten und dritten Felde ab-, im zweiten und vierten Felde zunehmen, da durch eine derartige Compression die im Krystall bestehende Spannung im ersten und dritten Felde vermindert, im zweiten und vierten Felde vermehrt wird.

»Bei einer Apophyllitplatte dagegen wird der Axenwinkel bei gleicher Druckrichtung in Feld eins und drei vergrößert, in Feld zwei und vier verkleinert werden.

»Die angestellten Versuche bestätigten dies Verhalten an beiden Mineralien.

»Bei fortwährend gesteigertem Druck muss beim Idokras in den Feldern eins und drei ein Moment der Einaxigkeit eintreten, dann der Axenwinkel sich in der zur Druckrichtung senkrechten Ebene wieder öffnen und in diesem Sinne sich nun vergrößern. Die Idokrasplatten vertrugen einen hinreichenden Druck, um die Umstellung der Axenebene in den Feldern eins und drei erkennen zu lassen.

»Ich habe früher schon mitgetheilt, dass in den vierfeldrigen zweiaxigen Idokrasplatten der Axenwinkel in der Mitte der Platte gleich Null ist und nach den Rändern zu stetig wächst. Bei dem hier beschriebenen Druckversuche wird deshalb der Moment der Einaxigkeit in den Feldern eins und drei nicht für alle Punkte derselben zu gleicher Zeit, sondern nahe der Mitte früher eintreten als an den Rändern. In einem bestimmten Augenblick des langsam zunehmend gedachten Druckes wird z. B. nahe der Randkante des Feldes noch die ursprüngliche Axenebene, aber mit kleinem Axenwinkel vorhanden sein, mehr nach der Mitte zu Einaxigkeit herrschen und nächst dem Mittelpunkte der Platte wird die Axenebene sich bereits in die Richtung senkrecht zum Druck umgelagert haben.

»Bei Anwendung des zum Axenbild-Apparat umgewandelten Mikroskopes konnte ich dies Verhalten des Krystalls leicht bestätigen, indem ich denselben mittels einer Schlittenvorrichtung, auf welche er sammt der den Druck ausübenden Presse befestigt war, in der vorgeschriebenen Richtung (senkrecht zur Randkante des Feldes) unter einem starken Objektiv vorbei führte.«

Ben Saude (1882) suchte die optischen Anomalien durch gespannte Colloide möglichst genau nachzuahmen, indem er durch Eingießen von Gelatine in entsprechende Hohlformen sich Gelatinekörper von der Form

regelmäßiger Krystalle, Würfel, Oktaeder, Dodekaeder und Ikositetraeder herstellte, dieselben etwas eintrocknen ließ, so dass in Folge der ungleichmäßigen Vertheilung des Wassergehaltes im Innern Spannungen entstanden, nun durch Zerschneiden Platten für die optische Untersuchung herstellte und dieselben zur Verhinderung weiterer Verdunstung in Canadabalsam einlegte. Es zeigten sich in der That ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei anomal doppeltbrechenden Krystallen.

Außer durch Anomalien der Doppelbrechung scheinen sich die inneren Spannungen bei Mischkrystallen zuweilen auch durch das Auftreten von Rissen kundzugeben. Klocke (1880) schreibt hierüber: »Der Ammoniak-Eisen-Alaun gehört zu den Substanzen, welche während des Wachsthums in ihrer Lösung von selbst Sprünge bekommen, sobald die Krystalle eine gewisse mäßige Größe überschritten haben. C. v. Hauer theilte zuerst diese Eigenschaft vom dithionsauren Strontian und Kalk mit*), und schrieb sie »einem gewissen Spannungszustand der kleinsten Theilchen in diesen Krystallen« zu. Es war mir nun interessant an dem Eisen-Alaun, dessen Spannungszustand optisch leicht nachweisbar ist, diese merkwürdige Eigenschaft wieder zu finden, und zu sehen, dass Spannung und Sprünge allem Anschein nach ursächlich verknüpft sind. In den kleinen Krystallen einer Krystallisation (von 3—4 mm im Durchmesser) fand ich weder Doppelbrechung noch Sprünge. Bei etwas größeren Krystallen (bis ca. 8 mm) zeigten sich bei Beginn der Doppelbrechung aber noch keine Sprünge; in noch größeren Krystallen traten dann bei starker Doppelbrechung die Sprünge auf. Es scheint danach, dass mit zunehmender Größe des Krystalls seine Spannung wächst, und dass der Krystall springt, wenn die Spannung bei unregelmäßiger Vertheilung ein gewisses Maß überschritten hat.

»Die Sprünge verlaufen ganz unregelmäßig und durchsetzen den Krystall vollständig. Längs derselben finden sich keine besonderen Polarisationserscheinungen, die Sprünge sind also vollständige Bruchflächen. Nimmt man den Krystall aus seiner Lösung, so zerbricht er leicht nach diesen Sprüngen, und die Bruchflächen sind feucht. Jedes von Sprüngen freie Bruchstück heilt in seiner Lösung leicht zu einem vollkommenen Krystall aus, der aber beim Größerwerden wieder springt.

»Temperaturschwankungen sind nicht der Grund der Sprünge; sie entstanden auch in Krystallen, die in einem Keller von fast constanter Temperatur sehr langsam wuchsen.

»Auffallend ist, dass die übrigen Alaunarten und andern regulär krystallisirenden Salze, welche Doppelbrechung zeigen, beim Wachsen nicht zerspringen. Wir müssen daher wohl annehmen, dass merkliche

---

*) Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1877, pag. 94. Siehe auch oben pag. 391.

Verschiedenheiten der Cohäsion bestehen, und dass letztere beim Eisen-Alaun so gering ist, dass sie von der bei der Vergrößerung der Krystalle eintretenden Spannung überwunden wird.«*)

Auch Brauns (1883) beobachtete Aehnliches bei Mischkrystallen von Kali- und Ammoniak-Thonerdealaun. Die Krystalle waren von unregelmäßig verlaufenden Sprüngen durchsetzt und zerfielen beim Herausnehmen aus der Lösung in mehrere Stücke.

Vielfach beobachtete ich selbst ein Zerspringen der Krystalle, am auffallendsten bei Salmiakmischkrystallen.

Aus heiß gesättigten, mit etwas Cadmiumchlorid verunreinigten Salmiaklösungen scheiden sich reguläre (aber schwach doppeltbrechende) Würfel aus, deren Seitenflächen stark gewölbt sind (Fig. 232 *a*, *a*, *a*). Man bemerkt ferner auf den Seitenflächen intensiv ausgeprägte diagonale Linien, welche die Grenzen von Ebenen bilden, die den Krystall in zwölf gleiche Sektoren eintheilen und andeuten, dass die Struktur dieser Sektoren nicht ganz die gleiche ist. Nach Analogie anderer Fälle ist zu vermuthen, dass diese Störung der Struktur darin begründet ist, dass sich in feinster Vertheilung eine kleine Quantität des monosymmetrischen, doppeltbrechenden Doppelsalzes Cadmiumchlorid-Chlorammonium eingelagert hat, und zwar in den verschiedenen Sektoren in verschiedener Weise.



Fig. 232.

Ueberlässt man nun einen solchen Krystall sich selbst, so erfolgt nach einiger Zeit plötzlich ein heftiges Zucken, ja häufig zerspringt derselbe in mehrere Theile, welche trotz des immerhin beträchtlichen Widerstandes der Flüssigkeit auf relativ weite Strecken fortgeschleudert werden.

In günstigen Fällen bleibt die äußere Form ziemlich gut erhalten, allein die Seiten sind nicht mehr ausgebogen wie zuvor, sondern eben oder geradezu eingebogen**) (Fig. 232 *b*, *b*, *b*). Meist erscheint nach der

---

*) »C. von Hauer gab von den beiden oben genannten Salzen an, dass, wenn ein Sprung durch den ganzen Krystall sich bis zur Oberfläche hindurchziehe, der Krystall sich nie mehr mit einer zusammenhängenden Rinde überziehe, sondern der Sprung in der Volumszunahme des Krystalls aufrecht erhalten bleibe. Der Eisenalaun verhält sich in dieser Beziehung anders. Ich zerbrach einen Krystall nach einem ihn vollständig durchsetzenden Sprung in zwei Theile und legte dieselben leicht aneinandergedrückt wieder in die Lösung. Die neu sich absetzende Rinde war einheitlich und glattflächig und verband die getrennten Stücke wieder zu einem Ganzen.«

**) Ich vermuthe, dass dies dadurch bedingt ist, dass die Krystalle nach dem Zerspringen etwas weiterwachsen, wobei sich die Ecken vorzugsweise vergrößern.

Umwandlung allerdings die Oberfläche nicht mehr glatt, sondern rauh und höckerig, und auch das Innere hat infolge von zahlreichen kleinen Sprüngen an Durchsichtigkeit beträchtlich eingebüßt und ist mehr oder minder trübe geworden. Ist selbst nach längerem Warten die Erscheinung nicht eingetreten, so lässt sie sich mit Sicherheit dadurch hervorrufen, dass man wieder etwas erwärmt.

f) Geschichtete Mischkrystalle.

Setzt man einer Lösung von gewöhnlichem Alaun, in welcher Krystalle wachsen, in steigender Menge Chromalaun zu, so werden die neu sich anlagernden Schichten entsprechend Mischungen mit immer größerem Gehalt an Chromalaun und man erhält eine eigenthümliche Mittelstufe zwischen einem Schicht- und Mischkrystall, nämlich einen Mischkrystall, dessen Zusammensetzung vom Centrum nach der Peripherie hin sich stetig ändert.

Lässt man den Gehalt der Lösung an Chromalaun nicht stetig wachsen, sondern periodisch ab- und zunehmen, so entsteht entsprechend ein Mischkrystall mit periodisch wechselnder Zusammensetzung, also schalenartiger Struktur. Letztere tritt besonders dann hervor, wenn sich die Zusammensetzung nicht stetig, sondern plötzlich ändert. Natürlich gelten diese Betrachtungen nicht allein für Chromalaun und gewöhnlichen Alaun, sondern für Mischkrystalle ganz allgemein, und die Schalenstruktur wird nicht allein durch die Färbung, sondern auch durch andere physikalische Eigenschaften, z. B. auch durch die optischen Anomalien sich kundgeben.

Brauns (1885) ließ isotrope Krystalle von Ammoniakalaun in einer etwa 30° warmen und für diese Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniak- + Eisenalaun wachsen und dann in einer Lösung von Ammoniak- + Kalialaun weiter wachsen.

»Aus den so erhaltenen Krystallen wurden nun zur optischen Untersuchung geeignete Platten hergestellt. War die Auflagerungsfläche eine Oktaederfläche, so war es nur nöthig, von ihr und der gegenüberliegenden Fläche so viel Substanz abzuschleifen, bis der ursprüngliche Kern zu Tage trat, um gute Platten parallel der Oktaederfläche zu bekommen. Zur Herstellung der Würfelschnitte wurden die Krystalle zersägt, beziehentlich auf der Schneidemaschine zerschnitten. Das Zerschneiden der Krystalle war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da sie nicht wie andere Krystalle auf dem Tischchen der Schneidemaschine befestigt

---

Man müsste, um es zu entscheiden, die Krystalle vor dem Zerspringen aus der Lösung herausnehmen, was sich indess schwer bewerkstelligen lässt.

werden konnten. Ich habe sie mit zähflüssigem arabischen Gummi auf Kork aufgeklebt und diesen dann in der gewohnten Weise auf dem Krystallträger der Schneidemaschine befestigt. Das Schneiden selbst musste auch mit großer Vorsicht geschehen, da, abgesehen von der Sprödigkeit der Krystalle, die Cohäsion der einzelnen Hüllen gering war; bisweilen konnte man jede einzelne Hülle vollständig glattflächig von dem Kerne ablösen. Ist dieses Verhalten auch besonders in Beziehung auf den Granat interessant, so ist es doch bei Herstellung der Schnitte störend. Die geringe Cohäsion ist nach v. Hauer eine Folge des schnellen Wachsthums*).

»Schliffe nach O (111). Eine Platte $\|O$ unter dem Mikroskop untersucht, ließ in der Mitte den scharfbegrenzten, isotrop gebliebenen Kern erkennen, der von zwei doppeltbrechenden, im Hellblaugrau der ersten Ordnung erscheinenden Zonen umgeben war; beide Zonen waren durch ein schmales isotropes Band getrennt. Schwarze, bei Drehen des Objekttisches wandernde Banden waren an einzelnen Stellen zu bemerken. Die Auslöschung der Sektoren war eine vollständige; je zwei derselben löschten gleichzeitig aus, wenn ihre Randkanten einer der Schwingungsrichtungen der Nicols parallel gingen. . . . .

»Schliffe nach $\infty O \infty$ (100). Aus einem größeren Krystall wurden drei Platten $\|\infty O \infty$ angefertigt; die der Mitte entnommene war am instruktivsten. Man erkannte hier um den isotropen Kern zwei doppeltbrechende Zonen, getrennt durch ein isotropes Band, wie an dem Schliff $\|O$. Die äußerste Schicht war isotrop, da dieser Krystall noch in einer Lösung von reinem Kalialaun sich vergrößert hatte. Die Auslöschung trat in den Sektoren gleichzeitig ein, wenn die Randkanten, hier also die Combinationskanten von $\infty O \infty$ mit O, mit den Schwingungsrichtungen zusammenfielen. In der Auslöschungslage sah man am Kern, genau da, wo die beiden Würfelflächen sich befunden hatten, einen doppeltbrechenden Streifen, und ferner in der zweiten Zone an der Ecke, an der die Würfelfläche wieder auftrat, einen hellen Strahl.«

Ist der ursprünglich in eine Lösung von veränderlicher Zusammensetzung eingebrachte Krystall ein Krystallskelett, und geschieht alsdann das Wachsthum so langsam, dass Ausfüllung der Zwischenräume des Skeletts, Ergänzung desselben zu einem von ebenen Flächen begrenzten Krystall möglich ist, so resultirt ein eigenthümliches Gebilde, ein Mischkrystall mit einem regelmäßigen inneren Gerüst von reiner Substanz.

Solche Krystalle mit innerem Gerüst beobachtete Volger bei Boracit. Das Gerüst ließ sich dadurch nachweisen, dass es beim Aetzen weniger intensiv angegriffen wurde, als die Masse zwischen den Aesten.

---

*) Siehe pag. 369.

Klein (1880) ist der Ansicht, dass das innere Gerüst zur Erzeugung optischer Anomalien beitragen kann. Er äußert sich darüber:

».... Kann man sonach auch nicht das Gerüst (welches Volger entdeckte und welches nach den Ebenen des Rhombendodekaeders erhalten bleibt und bedeutend widerstandsfähiger ist als die ausfüllende Masse) in seinem Entstehen beobachten, so gelingt es doch bei der anfangenden Veränderung und dem Fortschreiten desselben im Krystalle dasselbe unzweifelhaft nachzuweisen. Wenn die Krystallmasse bei dem wachsenden Krystalle ein solches Gerüst erfüllt, so werden Trichter gebildet, die von der Form einer vierseitigen Pyramide mit der Rhombendodekaederfläche als Basis sich darstellen, entsprechend der Hartmann-Mallard'schen Annahme. In diesen Trichtern sind die Dimensionen: Höhe der Pyramide zu der kleineren und größeren Diagonale des basischen Schnittes drei ungleichwerthige Richtungen, denen die optischen Elasticitätsaxen in folgender Reihe: größte, mittlere, kleinste . . . entsprechen. Durch das feste im Wachsthum voranschreitende Gerüst sind also innerhalb desselben die Bedingungen gegeben, die ein Wachsen nach den rhombischen Zwischenaxen ermöglichen und die sich einlagernde Krystallmasse kann beim Festwerden eine von kleinsten Theilchen auf kleinste Theilchen wirkende, also sehr regelmäßige, nach den oben erwähnten Hauptrichtungen orientirte Spannung dann erfahren, wenn man annimmt, die innerhalb des Gerüstes abgelagerte Masse erhalte durch die bei ihrer Ausscheidung frei werdende Wärme gegenüber dem Gerüst eine Aenderung der Temperatur und in Folge dessen bei der Abkühlung eine verschiedene Contraktion (wie Quincke dem Verf. mittheilte).«

Klein meint nun, es sei außerdem noch ein anderer Grund der anomalen Doppelbrechung vorhanden, dass nämlich die Anordnung der Körpermoleküle bei Lichtschwingungen die der Aethermoleküle beeinflusse. »Für die des Aethers könnte in Folge dessen nicht die höhere Symmetrie bestehen bleiben und Einwirkung auf das polarisirte Licht müsste die Folge sein.

»Ein solches Skelett besitzen auch die Apophyllit-Krystalle; es durchsetzt sie nach den beiden vertikalen Axenebenen. Am Albin von Aussig zeigt es sich zuweilen deutlichst auf den Spaltungsflächen als klares diagonales Kreuz in der im Uebrigen umgewandelten weißen Masse. Gemeinschaftlich mit meinem verehrten Freunde Professor F. Ulrich habe ich es bei einer Durchsicht seiner reichhaltigen Sammlung von Harz-Mineralien auch in dem Apophyllit des Radauthales aufgefunden.

»Auch gegen Lösungsmittel zeigt sich das Skelett widerstandsfähiger als die übrige Masse. Aetzt man Spaltungsplatten des Apophyllit von Andreasberg, so bedecken sich zuweilen nur die vier optisch zweiaxigen Felder mit Aetzfiguren, während das einaxige Skelett davon frei

bleibt und hell aus der durch die Aetzfiguren getrübten Zwischenmasse hervortritt*).«

Die Bildung von Krystallen mit innerem Gerüst beobachtete Klocke (1880) ferner auch bei einer Krystallisation von Jodkalium.

»Die Krystalle, Hexaeder, bestanden aus einem trüben Kern und einer wasserhellen Rinde und hatten treppenförmig eingefallene Flächen. Löste man sie in Wasser, so erreichte dasselbe in der Mitte der etwas vertieften Flächen früher den trüben Kern, als in der Nähe der erhöhten Kanten. Der Kern wurde nun wesentlich rascher aufgelöst, als die klare Hülle, so dass die Krystalle allmählich hohl wurden und im letzten Stadium vor ihrem Verschwinden das Kantengerüst eines Würfels darstellten.«

Auch bei Alaun ließ sich zuweilen eine Art Gerüst nachweisen.

»Eine besondere Erscheinung bot sich bei einigen dieser Platten dar, welche parallel der hexaedrischen Endfläche der bekannten käuflichen großen, seitlich gestreiften Stengel mit schön krystallisirter Spitze hergestellt waren. Die 10—20 mm dicken Platten ließen schon im gewöhnlichen Lichte ein diagonales Kreuz erkennen, welches ganz durchsichtig gegen die im Uebrigen trübe Substanz abstach. Es erschien daher bei durchfallendem Licht hell auf dunklerem Grunde, umgekehrt dunkel auf hellerem Grunde bei auffallendem Licht. Ich glaubte zuerst, die Trübung auf massenhafte Anhäufung von Flüssigkeitseinschlüssen zurückführen zu dürfen, doch zeigte die mikroskopische Untersuchung einer zu diesem Zweck dünn geschliffenen Platte, dass dies nicht der Grund sei; das mikroskopische Bild war an den Stellen der Platte, durch welche das Kreuz ging, merklich dasselbe, wie in den andern Theilen derselben, nur lichtstärker.

»Das durchsichtige Kreuz scheint vielmehr durch eine Wachsthumseigenthümlichkeit der vorliegenden Krystallstengel bedingt zu werden. Als ich sie der Länge nach durchsägte, fand ich dieselben durchsetzt von zwei sich ungefähr rechtwinklig schneidenden, vollkommen wasserhellen und homogenen, einige Millimeter dicken Schichten, welche im Großen und Ganzen den beiden vertikalen Hauptsymmetrie-Ebenen der oktaedrischen Spitze parallel gingen. Die übrige Substanz war trüb, und zeigte bei einigen der Stengel eine Blätterstruktur parallel den Oktaederflächen der auskrystallisirten Spitze, ohne absolute gegenseitige Berührung der Lamellen. Im Verlaufe des Wachsthums scheinen sich die Zwischenräume zwischen den Lamellen auszufüllen, wahrscheinlich aber nicht gleichmäßig, sondern mit verschiedenen Wachs-

*) »Diese Beobachtung hat zuerst Herr Dr. H. Baumhauer laut brieflicher Mittheilung gemacht und verdanke ich seiner Gefälligkeit das erste vollkommen deutliche meiner derartigen Präparate.«

thumsunregelmäßigkeiten, was das Uebrigbleiben vieler sehr kleiner Hohlräume mit sich bringen, und die mit jener Blätterstruktur anfänglich behaftet gewesenen Theile des Krystalls weniger pellucid erscheinen lassen kann.

»Zwischen gekreuzten Nicols waren diese Platten in allen Lagen dunkel, dagegen jenes schon im gewöhnlichen Licht hervortretende Kreuz hellgraublau, also doppeltbrechend. Es löschte vollständig aus, wenn seine Arme in die Polarisationsebenen des Instrumentes fielen, also wenn eine Hexaederfläche mit diesen Ebenen coincidirte*).«

Bezüglich der Entstehung der Krystalle mit innerem Skelett ist natürlich nicht anzunehmen, dass während des Wachsthums die Zusammensetzung der Lösung künstlich geändert worden sei. Schon durch das Ausscheiden der Krystalle selbst findet im Allgemeinen eine Aenderung der Zusammensetzung statt, die bedingt, dass der Kern des Krystalles anders beschaffen ist, als die äußeren Hüllen. (Wie später noch besprochen wird, ist auch die Temperatur hierauf von Einfluss.)

Wenn die Stoffe, welche Mischkrystalle bilden, außerordentlich ähnliche chemische Zusammensetzung und gleiche Krystallform haben, wie z. B. die Alaune, dann scheint allerdings die Ausscheidung der Krystalle nicht von einer Aenderung der Zusammensetzung begleitet, die Lösung krystallisirt so, als ob die Mischsubstanz ein einziger Körper wäre. In anderen Fällen krystallisirt der eine, schwerer lösliche Körper rascher aus und die später angesetzten Schichten des Mischkrystalls enthalten daher vorzugsweise den leichter löslichen.

v. Hauer (1866) äußert sich über diese von selbst eintretende Aenderung der Zusammensetzung gemengter Lösungen in folgenden Worten: »Es ergiebt sich hieraus, dass für das Zusammenkrystallisiren mehrerer isomorphen Salze sehr enge Grenzen gesteckt sind bezüglich ihrer relativen Quantitäten. Eine nicht gesättigte Lösung zweier isomorphen Salze, deren Löslichkeit bedeutend differirt, setzt durch Verdunstung eingeengt vorwiegend das schwerer lösliche Salz ab und gelangt so successive auf den Punkt, wo sie das Maximum an aufgelöster Substanz enthält (d. i. der Zustand, in welchem das schwerer lösliche Salz nur in untergeordneter Menge vorhanden ist).

»Es geht in diesem Falle die Verdrängung des schwerer löslichen Salzes in dem Maße vor sich, als sich das Lösungsmedium mindert. Größere Krystalle, welche sich aus solchen Lösungen isomorpher Substanzen absetzen, sind daher auch sehr ungleichartig zusammengesetzt. Der Kern enthält relativ viel mehr von dem schwerer löslichen Salze, als die später darüber anschießenden Schichten. . . .«

---

*) Siehe auch pag. 430, Salmiak mit Nickelchlorür.

Als Beispiel hierfür giebt v. Hauer später (1878) eine Mischung von Nickel- und Zinkkaliumsulfat an. Da letzteres wesentlich leichter löslich ist als ersteres, gelangt dieses vorherrschend zur Ausscheidung und die Lösung wird von selbst immer reicher an Zinksalz im Verhältnis zum Nickelsalz. Die gebildeten Mischkrystalle enthalten dementsprechend im Centrum vorzugsweise Nickelsulfat, in den Rindenschichten das Doppelsalz. Schließlich verschwindet das Nickelsalz ganz aus der Lösung, so dass die äußersten Schichten aus reinem Doppelsalz bestehen.

Ein anderes Beispiel theilt Brauns (1883) mit, nämlich die Krystallisation einer Mischung von Baryumnitrat und Bleinitrat auf dem Objektträger eines Mikroskops. Nach Rammelsberg ist Baryumnitrat in Wasser wesentlich schwieriger löslich als Bleinitrat und zwar gebraucht es fast genau die doppelte Menge von Wasser zur Lösung, wie eine gleiche Menge Bleisalz.

»Die bei Verdunstung eines Tropfens der gemischten Lösung auf dem Objektträger zuerst entstehenden Kryställchen erweisen sich isotrop, lassen bei weiterem Wachsen aber bald aktive Ränder erkennen, die um so stärker aktiv werden, je größer der Krystall wird. Liegt der beobachtete Krystall am Rande des Tropfens und wird nur zur Hälfte benetzt, so bleibt der zuerst gebildete Kern desselben isotrop, während der in die Lösung hineinragende Theil sich mit aktiven Fortwachsungen überzieht. Die Kryställchen, welche während des späteren Verlaufs der Verdunstung sich neu bilden, also zu einer Zeit, in welcher die Lösung beide Substanzen gleichzeitig abscheidet, sind meistens schon von Anfang an aktiv.«

g) Gleichgewicht bei Mischkrystallen.

Wenn die Krystallformen zweier Mischkrystalle bildender Substanzen gleich sind oder sehr ähnlich, so findet die Mischung in der Regel in jedem beliebigen Verhältnisse statt. Sind die Formen aber sehr erheblich verschieden, so erstreckt sich die Mischbarkeit immer nur bis zu einer gewissen Grenze.

So krystallisirt z. B. salpetersaures Natron in Rhomboedern, Salpeter in rhombischen Prismen und jede Substanz vermag die andere in veränderlichem Verhältnis in Mischung aufzunehmen, aber nur bis zu einem bestimmten Procentsatz. Es lässt sich also nicht, wie man denken könnte, durch successive Beimischung von Salpeter zu der krystallisirenden Lösung eine lückenlose Reihe von Uebergangsformen zwischen Rhomboedern und Prismen herstellen, sondern, so lange der Salpeterzusatz eine gewisse Grenze nicht überschreitet, krystallisiren nur Rhomboeder, deren Form (Axenverhältnis) wie schon früher bemerkt, durch den Sal-

petergehalt kaum merklich beeinflusst wird, und sobald die Grenze erreicht wird, erscheinen neben den Rhomboedern prismatische Mischkrystalle, deren Form bis auf unwesentliche Abweichungen übereinstimmt mit der der Salpeterkrystalle. Ist endlich Salpeter vorherrschend, so entstehen nur die prismatischen Krystalle, welche bei weiterer Reduktion des relativen Natrongehaltes eine lückenlose Reihe bis zu den Krystallen des reinen Salpeters bilden.

Ein Beispiel, bei welchem wohl diese Verhältnisse zuerst studirt worden sind, sind die Mischkrystalle von

1) Eisenvitriol und Kupfervitriol. — Nach Rammelsberg (1854) treten Mischkrystalle der beiden Vitriole von der Form des Kupfervitriols erst auf, wenn das Mengenverhältnis der Körper in der Lösung wenigstens 1 : 4 ist. Die dann entstehenden Mischkrystalle enthalten auf 1 Aequivalent Eisenoxydul 18 Aequivalente Kupferoxyd.

2) Ueberchlorsaures und übermangansaures Kali. — Als ich in der Erwartung Uebergangsformen zwischen den Krystallen beider Substanzen durch Mischung zu erhalten, Krystalle des ersteren in eine heiß gesättigte Lösung des letzteren brachte (unter dem Mikroskop), wobei sie zunächst durch Lösung kleiner wurden und einen Hof gemischter Lösung um sich herum erzeugten, so bedeckten sie sich beim Abkühlen zuerst mit einer dunkelgefärbten Schicht isomorpher Mischung, bald darauf aber bildeten sich, unregelmäßig zwischen diese Schichtkrystalle gelagert, solche von der Form des reinen übermangansauren Kali. (O. L. 1877.)

3) Magnesium-Kaliumsulfat und -chromat bilden nach v. Hauer sehr schöne Mischkrystalle, obschon die beiden Doppelsalze (Sulfat und Chromat) verschiedene Krystallform besitzen. Vermuthlich existiren auch hier zweierlei Mischkrystalle.

4) Ameisensaures Kupfer und Baryt oder Strontian. — Das Kupfersalz bildet nach v. Hauer Mischkrystalle mit ameisensaurem Baryt oder Strontian und zwar ohne seine Krystallform oder bei geringer Quantität der Beimischung selbst seinen Habitus einzubüßen. v. Hauer macht hierzu die Bemerkung: »Diese Verhältnisse bilden übrigens einen der bemerkenswerthesten Fälle im ganzen Bereiche der Krystallbildung. Ameisensaurer Baryt und Strontian krystallisiren nämlich rhombisch, aber nicht isomorph, ameisensaures Kupferoxyd dagegen und sein Gemenge mit den ersteren dagegen monoklin und isomorph.«

5) Kohlensaurer Kalk. — Kalkcarbonat kann in den Rhomboedern das Calcit und auch in Aragonitform krystallisiren, Strontiumcarbonat nur in letzteren. Nach Credner (1870) bewirkt ein Zusatz von kohlensaurem Strontian zur Lösung des kohlensauren Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser, dass der Kalk ausschließlich in Aragonitform auskrystallisirt.

6) Feldspathe. — Früher nahm man fünf verschiedene Spezies von Plagioklasen an, nämlich Albit (Natronfeldspath), Anorthit (Kalkfeldspath), Oligoklas, Andesin und Labradorit.

Tschermak (1865) zeigte nun aber, dass die letzten drei sich als isomorphe Mischungen der beiden ersten auffassen lassen, deren analoge chemische Zusammensetzung allerdings erst dann einigermaßen hervortritt, wenn man die Formeln verdoppelt, also schreibt:

Albit: $Na_2\ Al_2\ Si_2\ Si_4\ O_{16}$,

Anorthit: $Ca_2\ Al_2\ Al_2\ Si_4\ O_{16}$.

Labrador wäre dann eine Mischung von etwa 3 Molekülen Anorthit und 2 Albit, Andesin eine Mischung von 1 Anorthit und 2 Albit, Oligoklas eine Mischung von 3 Anorthit und 2 Albit, wobei aber alle diese Glieder durch zahlreiche Uebergänge verbunden sind.

Fr. Pfaff (1878) findet, dass die Natron und Kalk haltenden Plagioklase optisch nicht homogen sind und sucht daraus die Tschermaksche Hypothese, dass dieselben Mischkrystalle von Albit und Anorthit, also stöchiometrisch verschiedener Substanzen seien, aufrecht zu erhalten, ohne die Annahme, dass nur isomorphe Körper Mischkrystalle bilden, fallen zu lassen. Im Gegensatz hierzu zeigt indess M. Schuster (1880 und 1882), dass eine stetige Aenderung der optischen Eigenschaften vom Albit bis zum Anorthit stattfindet und sich die Auslöschungsschiefe aus dem Mischungsverhältnis (nach Mallard's Theorie) berechnen lässt.

Aehnlich erklärte Tschermak auch die Feldspathe, welche K und Na zugleich enthalten, als isomorphe Mischungen von

Orthoklas: $K_2\ Al_2\ Si_6\ O_{16}$, Albit: $Na_2\ Al_2\ Si_6\ O_{16}$,

wobei aber allerdings die wesentliche Schwierigkeit vorhanden war, dass Orthoklas nicht wie Albit asymmetrisch, sondern monosymmetrisch krystallisirt. Rammelsberg und Groth vermutheten deshalb die Existenz eines asymmetrischen Kalifeldspaths und thatsächlich wurde dieser, der Mikroklin, später (durch Des Cloiseaux) mit Sicherheit nachgewiesen. Die Kali-Natronfeldspathe wären also Mischungen von Albit und Mikroklin.

7) Kalium- und Natriumsalpeter. — Werden KNO_3 und $NaNO_3$ für sich gelöst und die heiß gesättigten Lösungen nach einander auf einen Objektträger unter ein uhrglasförmiges Deckglas gebracht, so dass die eine Lösung die andere ringförmig umgiebt, so sieht man in der Natronsalpeterlösung sich scharfe Rhomboeder bilden, in der Mischzone dreistrahlige rhomboedrische, wesentlich Salpeter enthaltende Skelette, welche sogar noch zwischen die Natronsalzkrystalle hineinwachsen und sich beim Abkühlen leicht in die gewöhnliche Salpeterform umwandeln. Aus einer Lösung, welche nur wenig KNO_3 enthält, entstehen nur scharfe Rhomboeder, aus einer solchen die nur wenig $NaNO_3$ enthält, scheiden sich nur dreistrahlige Wachsthumsformen aus. (O. L. 1885.)

8) Natrium- und Ammoniumnitrat. — Im Contakt befindliche wässrige Lösungen scheiden in dem natronreichen Theile scharfkantige Rhomboeder aus, in der Mischzone flache hexagonale Tafeln und dicht daneben rhomboedrische Skelette des Ammoniumnitrats. Bei inniger Mischung bilden sich umwandlungsfähige trübe Skelette. (O. L. 1885.)

9) Salpetersaures Ammoniak und Salpeter. — Versuche über Bildung von makroskopischen Mischkrystallen habe ich bereits gelegentlich der Untersuchung der Enantiotropie des salpetersauren Ammoniaks ausgeführt. (O. L. 1877.)

»Bei überwiegender Menge von Salpeter erhielt ich sehr schön ausgebildete, salpetersaures Ammoniak enthaltende Salpeterkrystalle, deren äußerer Habitus sich um so mehr einer Combination eines hexagonalen Prismas mit Basis und Pyramide näherte, je größer der Gehalt an Ammoniaksalz war. Diejenigen, welche am meisten der letzteren Substanz enthielten, hatten Körnerform und glichen täuschend hexagonalen Krystallen, auch in optischer Beziehung, insofern die Prismenaxe erste Mittellinie ist und die beiden optischen Axen, wie bei Salpeter, nur einen ganz kleinen Winkel mit einander einschließen. Die Basis bildete sich bei denselben so gut aus, dass die Krystalle direkt als Platten zur optischen Untersuchung verwendet werden konnten. Es gelang mir indess nicht, den Gehalt an Ammoniaksalz über eine bestimmte Grenze zu bringen, denn sobald der Zusatz von salpetersaurem Ammoniak zur Mischung über dieses Maß vergrößert wurde, trat plötzlich ein Sprung ein, indem sich nun, anfangs neben den ersteren Krystallen, solche von durchaus anderem Aussehen bildeten, äußerst ähnlich den gewöhnlichen, der niederen Temperatur entsprechenden, rhombischen Krystallen des reinen salpetersauren Ammoniaks mit vorherrschender Ausbildung des Prismas von nahezu 90° und der Pyramide, so dass das Ganze einen fast tetragonalen Habitus hatte (untergeordnet traten noch auf: ein zweites Prisma, Brachydoma, Makro- und Brachypinakoid). Noch wichtiger als diese Uebereinstimmung der äußern Form scheint mir die Biegsamkeit der Krystalle, welche bei diesen Mischkrystallen noch recht deutlich auftritt, wenn auch nicht ganz in der Vollkommenheit, wie bei den Krystallen des reinen salpetersauren Ammoniaks.«

Bei überwiegendem Gehalt der Lösung an salpetersaurem Ammoniak krystallisirten ausschließlich diese den Formen des letzteren ähnlichen Mischkrystalle, vermuthlich mit um so geringerem Gehalt an Salpeter, je weniger davon in der Lösung vorhanden war. Es müsste sich also, wenn man nach und nach Lösungen mit immer geringerem Salpetergehalt zur Krystallisation verwendet, eine continuirliche Reihe solcher Mischkrystalle bis zu den reinen Krystallen des salpetersauren Ammoniaks herstellen lassen, wie umgekehrt von den salpeterähnlichen Misch-

krystallen sich eine continuirliche Reihe bis zu den Formen des reinen Salpeters herstellen lässt. Ich hatte eine Serie solcher Lösungen mit relativ beträchtlichem Gehalt an Ammoniumnitrat zur Krystallisation angesetzt, erhielt aber, vermuthlich der ungünstigen Bedingungen halber, keine Krystalle, welche die Ausführung zuverlässiger Messungen ermöglicht hätten. Unter besseren Bedingungen dürfte dies Ziel indess wohl zu erreichen sein.

Die Herstellung dieser Serie von Mischkrystallen wäre, wie ich bereits früher bemerkte, aus dem Grunde von großem Interesse, da, wie es scheint, die optischen Eigenschaften mit abnehmendem Salpetergehalt sich sehr beträchtlich ändern. Bei reinem salpetersauren Ammoniak liegen nämlich, wie schon v. Lang beobachtete, die optischen Axen in der Ebene des Brachypinakoids, einen Winkel von ungefähr 60° bildend, und die erste Mittellinie ist senkrecht zum Makropinakoid. Bei den Mischungen mit maximalem Gehalt an Salpeter ist dagegen (nach meinen Beobachtungen) die Axenebene das Makropinakoid und der scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft, sowohl durch die Basis wie durch das Brachypinakoid betrachtet, beträgt über 120°. (O. L. 1877.)

Aus der Existenz der Mischkrystalle von der Form des gewöhnlichen salpetersauren Ammoniaks schloss ich die Existenz einer noch unbekannten rhombischen Form des Salpeters, doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, eine solche nachzuweisen. Dieselbe müsste bei sehr niedriger Temperatur entstehen.

Bei mikroskopischer Untersuchung bildeten sich in der Mischzone in Berührung gebrachter Lösungen von Salpeter und Ammoniumnitrat sehr flache, trübe, dreistrahlige Skelette der rhomboedrischen Modifikation des Salpeters. (O. L. 1885.)

10) Silbernitrat und Natronsalpeter. — Stellt man heiß gesättigte Lösungen von salpetersaurem Silber und Natronsalpeter her, bringt ein Tröpfchen der ersteren unter das auf dem Objektträger liegende, als Deckglas dienende Uhrglas und lässt alsdann einen Tropfen der anderen Lösung herumfließen, so krystallisirt in der Mitte salpetersaures Silber (Fig. 233 *A*), in der ringförmigen äußeren Schicht salpetersaures Natron (*B*) in sehr schönen, scharfen Rhomboedern und in der schwieriger, d. h. erst bei niedrigerer Temperatur krystallisirenden Zwischenschicht eine Mischung beider Substanzen, derart, dass

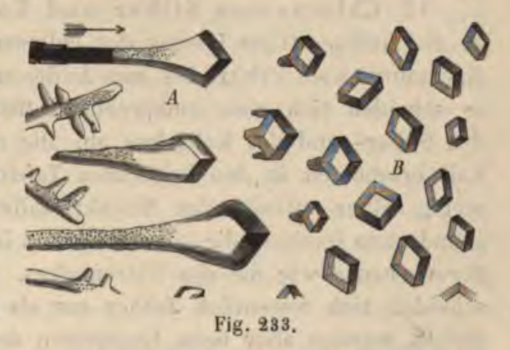


Fig. 233.

man zuweilen Krytalle findet, welche am einen, knopfartig verdickten Ende aus salpetersaurem Natron bestehen und dort auch scharf ausgebildete Rhomboederflächen zeigen, am anderen Ende aus salpetersaurem Silber, wie ohne Weiteres das blasse Aussehen sowie die unregelmäßige Begrenzung lehren, und in der Mitte endlich aus einem mit dem Orte sich stetig ändernden Gemisch beider Stoffe. (O. L. 1885.)

11) Chlorsaures Silber und chlorsaures Natrium. — Wird in die Mitte der heißgesättigten Lösung des chlorsauren Silbers etwas chlorsaures Natron eingetragen und abermals erwärmt bis zur Auflösung desselben, so scheiden sich im Centrum die Krystalle des reinen chlorsauren Natrons aus, ringsherum Mischkrystalle in verschiedenen Verhältnissen und am Rande Krystalle des reinen chlorsauren Silbers in beiden Modifikationen. Während das chlorsaure Natron nur in Würfeln erscheint, sieht man dagegen die silberreicheren Mischkrystalle in beiden Modifikationen auftreten, und zwar sind die regulären in der Nähe der tetragonalen etwas stabiler, als die regulären der reinen Silberverbindung, wie dies der allgemeinen Regel entspricht, allmählich werden sie aber nichtsdestoweniger corrodirt und langsam aufgezehrt. Die nur wenig silberhaltigen Mischkrystalle zeigen deutlich ausgeprägten schichtenartigen Aufbau, welcher einigermaßen an die bekannte Struktur von Stärkekörnern erinnert und auf wechselnden Silbergehalt zurückzuführen ist. Merkwürdig sind die, wie auch bei anderen Mischkrystallen auftretenden Diagonalen, welche hier besonders intensiv hervortreten und wohl dadurch bedingt sind, dass sich bei dem raschen Wachsen der Krystalle an den Ecken weniger Silbersalz einlagert, als auf den Flächen, so dass längs den den Ecken entsprechenden Wachsthumslinien der Brechungsexponent ein etwas anderer ist, als in der übrigen Masse. (O. L. 1887.)

12) Chlorsaures Silber und Kaliumchlorat. — Bringt man in die heißgesättigte Lösung des chlorsauren Silbers in die Mitte etwas chlorsaures Kali, erhitzt bis zum Auflösen desselben und lässt abkühlen, so scheiden sich ganz entsprechend Mischkrystalle und reine Krystalle des Silber- und des Kalisalzes ab. Die reinen Krystalle des chlorsauren Kali erscheinen in den bekannten Tafeln mit rhombischem Umriss, die wenig Silber enthaltenden Mischkrystalle von gleicher Form, aber etwas geändertem Habitus, die silberreicheren in der tetragonalen und regulären Form ebenso wie die des Natronsalzes. Die rhombischen Mischkrystalle scheiden sich wesentlich früher aus als die übrigen, sind also weniger löslich, werden aber beim Erscheinen der tetragonalen Krystalle an der Oberfläche corrodirt und von denselben, wenigstens theilweise, langsam aufgezehrt. Die in noch heißer Lösung ausgeschiedenen tetragonalen Krystalle, welche auf der Basis liegen, sind zuweilen bis zur Undurch-

sichtigkeit trübe und unvollkommen begrenzt, wachsen aber allmählich klar weiter und bekommen ebenso vollkommene Flächen, wie die reinen Silbersalzkrystalle. Beim Wiederauflösen derselben durch Erwärmen bleibt ein etwas schwerer lösliches Pulver zurück, welches muthmaßlich aus den die Trübung bedingenden kalireicheren Theilchen besteht. (O. L. 1887.)

13) Lithiumchlorid und Salmiak. — Merkwürdig ist, dass die vermuthlich wasserhaltigen salmiakähnlichen Skelette mit den wasserfreien Krystallen von Salmiak in jedem Verhältnisse klare Mischungen bilden können. Bringt man nämlich Tropfen der heiß gesättigten Lösungen dieser beiden Stoffe neben einander unter dasselbe Uhrglas, so dass sie sich an der Grenze etwas vermischen, so sieht man die Salmiakkrystalle ohne auffällige Aenderung der Form (Fig. 234 *a*) in die Lithiumlösung hineinwachsen, so dass sie in steigendem Maße immer mehr Lithium aufnehmen und die zuletzt angelagerten Theile aus vollkommen reinem Chlorlithium bestehen. Die Grenze kann übrigens leicht erkannt werden, da nach einiger Zeit das Chlorlithium sich in eine neue, durch ihre Doppelbrechung von der früheren deutlich unterschiedene Form umwandelt, welche rasch in den vorhandenen Krystallen weiterwächst, bis sie die salmiakhaltigen Theile erreicht hat (Fig. 234 *b*). Dann wird die Umwandlung immer langsamer und findet schließlich nur noch längs der Oberfläche unter Vermittelung des Lösungsmittels statt, indem feine Verästelungen der doppeltbrechenden Substanz wie Schlingpflanzen der Oberfläche entlang sich ausbreiten und die reguläre Substanz anätzen, so dass sie langsam darunter verschwindet. Bei längerem Stehen tritt völlige Lösung auch der etwas ferner liegenden Theile ein, so dass sich zwischen regulären und doppeltbrechenden Krystallen eine flüssige Schicht bildet, namentlich wenn man durch Erwärmung die Lösung begünstigt (Fig. 234 *c*). (O. L. 1885.)

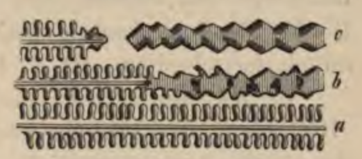


Fig. 234.

14) Lithiumchlorid, Eisenchlorid und Salmiak. — Wird zu der Mischung von Lithiumchlorid und Eisenchlorid etwas Salmiak zugesetzt, so erscheinen alle auftretenden Lithiumchloridkrystalle ungefärbt, da der Salmiak sämmtliches Eisenchlorid an sich zieht und damit das bekannte Doppelsalz bildet, das sich getrennt in kleinen rothgelben, sehr scharfkantigen und vollkommenen Krystallen ausscheidet. Erst wenn der Salmiakgehalt eine gewisse Grenze übersteigt, erscheinen wieder gefärbte Krystalle und zwar um so leichter, je langsamer die Krystallisation erfolgt. Wurde eine heiß gesättigte Lösung von Lithiumchlorid und Eisenchlorid in Berührung gebracht mit einer Mischung von Salmiaklösung und Eisenchlorid, so bildete sich in der Mischzone vorwiegend nur das

Salmiakdoppelsalz aus, auf Seite des Salmiaks erschienen rothgelbe Salmiakwürfel und zwar in der Regel einen von der rothgelben Rinde scharf abgegrenzten weißen Kern enthaltend, auf Seiten des Chlorlithiums dagegen vorwiegend lithiumhaltige Krystalle, welche indess auf der in die Mischzone hineinragenden Hälfte so viel Salmiak enthielten, dass die Umwandlung in die doppeltbrechende Modifikation sich nicht über den ganzen Krystall ausdehnen konnte, sondern nur etwa zur Hälfte (Fig. 235). Blieb dann ein solcher halbumgewandelter Krystall längere Zeit ungestört in der Lösung liegen, so löste sich allmählich die nicht umgewandelte, zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinende Hälfte auf Kosten der umgewandelten auf, so dass man diese stetig kleiner werden und schließlich verschwinden sah, während die andere sich vergrößerte. Die Umwandlung konnte somit nur noch unter Vermittelung des Lösungsmittels fortschreiten. (O. L. 1885.)



Fig. 235.

15) Kalium- und Ammoniumtrichromat. — H. Wyrouboff (1881) ließ dreifach chromsaures Kalium $K_2Cr_3O_{10}$ und -Ammonium $Am_2Cr_3O_{10}$ gemeinschaftlich aus Salpetersäure krystallisiren und erhielt dabei drei verschiedenartige Mischkrystalle: rhombische von der Form des Ammoniumsalzes, monokline von der Form des Kaliumsalzes und hexagonale. Die weiteren Versuche lehrten, dass das Ammoniumsalz dimorph sein muss, indem aus Salpetersäure von geringerem Gehalte fast reine hexagonale Krystalle des Ammoniumsalzes erhalten wurden. Bei dem Kaliumsalz konnte eine solche Modifikation nicht beobachtet werden. Die Grenzen des Gehaltes an $Am_2Cr_3O_{10}$ in der Mischung sind bei den rhombischen Krystallen: 100—72 %, bei den hexagonalen 69,7—58,5 %, bei den monosymmetrischen 58,5—0 %.

16) Kalium- und Natriumsulfat bilden nach Scacchi sowohl hexagonale wie rhombische Mischkrystalle, wenn die Lösung das Na-Salz und K-Salz im Verhältnis 2 : 5 enthält. Da indess das K-Salz sich rascher abscheidet, wird das Mengenverhältnis bald gestört. Aus Lösungen im Verhältnis 8 : 5 oder bei Gegenwart freier Schwefelsäure bilden sich nur rhombische Mischkrystalle.

Wyrouboff (1880) findet ebenfalls hexagonale und rhombische Mischkrystalle, hält indess die hexagonalen nicht für Mischkrystalle, sondern für Molekülverbindungen nach constantem Verhältnis.

Aehnlich verhalten sich nach Wyrouboff auch Mischungen des hexagonalen Kaliumlithiumsulfat und des dimorphen rhombisch und hexagonal krystallisirenden Ammoniumlithiumsulfat, welche für sich (nach Rammelsberg und Wyrouboff) ebenfalls Doppelsalze, nicht Mischungen

sind. Es wurden aus beiden aber nur rhombische Mischkrystalle erhalten und zwar stets in Sechslingen, welche hexagonale Formen nachahmen. Zuweilen umgaben diese rhombischen Mischkrystalle einen hexagonalen Kern, sämmtlich die Flächen (010) nach aussen kehrend und so im Durchschnitt ein reguläres Sechseck bildend.

Auch Mischungen der Chromate von Kalium und Natrium liefern nach Wyrouboff rhombische und hexagonale Krystalle, doch letztere nur äußerst selten. Die rhombischen bilden ebenfalls wie bei den beiden *Li*-Salzen Sechslinge, hexagonale Formen imitirend.

17) Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Der Chinondihydroparadicarbonsäureester krystallisirt aus kalter oder nur mäßig heißer Lösung in Xylol, Aether, Benzol, Anilin etc. in stabilen rhombischen Prismen (Fig. 236), deren Krystallform von Arzruni näher bestimmt wurde. Aus heißer,

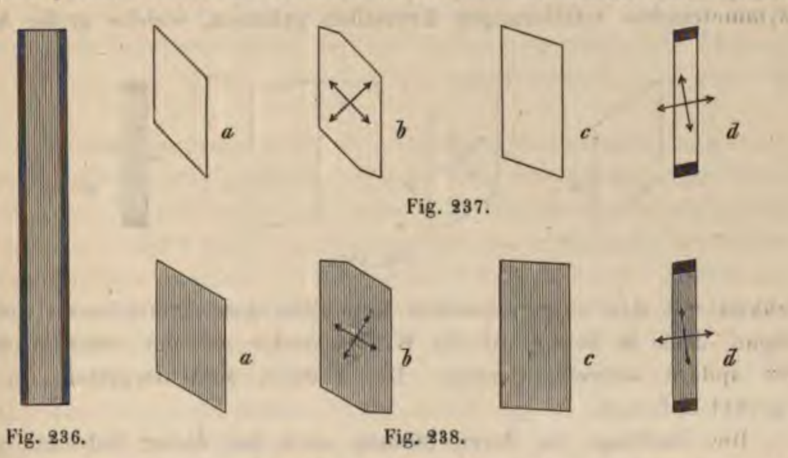


Fig. 237.

Fig. 236. Fig. 238.

namentlich mit Oel oder Colophonium versetzter Lösung erschienen dagegen zunächst farblose asymmetrische Krystalle (Fig. 237 *a*, *b*, *c*, *d*), welche bei sinkender Temperatur sich plötzlich in grüne asymmetrische Krystalle von ähnlicher Form aber nicht unerheblich geänderten Winkeln umwandeln (Fig. 238 *a*, *b*, *c*, *d*). Die mit *d* bezeichneten Figuren stellen die Seitenansicht der Tafeln dar.

Bei beiden asymmetrischen Modifikationen treten sehr häufig Zwillinge auf, die dadurch entstehen, dass zwei Blättchen mit den kürzeren Seiten aneinander krystallisieren. (Fig. 239 und 240.)

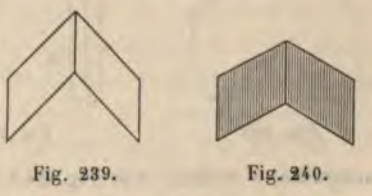


Fig. 239. Fig. 240.

Die Winkel der tafelförmigen farblosen Krystalle sind 44° und 72°, die der grünen 60° und 82°. Die eine Auslöschungsrichtung ist der-

jenigen Kante nahezu parallel, mit welcher sich dieselben zu Zwillingen zusammensetzen.

Steht bei Beobachtung im polarisirten Lichte die kurze Diagonale des Polarisators dieser Kante parallel, so erscheinen die farblosen Krystalle mit scharf hervortretenden Umrissen und sehr blasser grünlicher Färbung, steht sie senkrecht dazu, so sind die Umrisse kaum zu erkennen und eine Färbung ist nicht wahrzunehmen. Die grünen Krystalle erscheinen unter gleichen Umständen im ersten Falle gleichfalls mit hervortretenden Contouren und relativ intensiv grün, im zweiten sehr blass und fast farblos. Das Verhalten der beiden Modifikationen hinsichtlich der Verschiedenheit der Brechungsexponenten und des Dichroismus ist also ein durchaus analoges.

Der Succinylobernsteinsäureester wurde aus der Lösung in Xylol und anderen Lösungsmitteln, sowie auch aus dem Schmelzfluss stets in asymmetrischen tafelförmigen Krystallen erhalten, welche große Aehn-

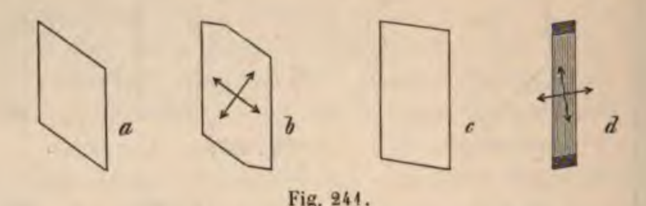


Fig. 241.

lichkeit mit den asymmetrischen Krystallen des vorerwähnten Körpers zeigen, doch in Bezug auf die Winkel weder mit der einen noch mit der andern übereinstimmten. Die Formen sind dargestellt in den Fig. 241 *a*, *b*, *c*, *d*.

Die Zwillinge, zu deren Bildung auch bei dieser Substanz große Neigung besteht, sind gleichfalls denen der vorerwähnten sehr ähnlich. (Fig. 242.)

Sie haben mit letzteren auch das gemein, dass die eine Auslöschungsrichtung sehr nahe der Verwachsungsebene parallel ist, indess findet ein Unterschied insofern statt, als sich die Zwillinge nicht immer in der Ebene der größten Ausdehnung der einfachen Krystalle tafelförmig ausbilden, sondern sehr häufig auch in der Richtung der Verwachsungsebene selbst, wie Fig. 243 *a* und *b* zeigt. Die derart ausgebildeten Krystalle erscheinen im gewöhnlichen Lichte blassgrün, im polarisirten, wenn die kurze Diagonale des Polarisators parallel derjenigen Schwin-



Fig. 242. Fig. 243.

gungsrichtung ist, welche nahezu die Richtungen der kurzen Kanten hat, relativ intensiv grün mit kräftigen Contouren, wenn senkrecht dazu, fast kaum sichtbar mit blassen Umrissen. Senkrecht zur farblosen Fläche (Tafelebene der einfachen Krystalle) betrachtet zeigen die Krystalle nur unerhebliche Verschiedenheiten bei Aenderung der Polarisationsrichtung des Lichtes.

Aus der ätherischen Lösung eines Gemenges beider Substanzen bilden sich im Allgemeinen zweierlei Mischkrystalle, von welchen die einen die Form der asymmetrischen, die andern diejenige der rhombischen Substanz besitzen.

Ihr Charakter als Mischkrystalle giebt sich in verschiedener Weise zu erkennen:

1) Durch ihr Verhalten bei der Verseifung;
2) durch die Reaktion gegen Eisenchlorid;
3) durch den erniedrigten Schmelzpunkt.

Bezüglich der Einzelheiten sei auf die zusammenfassende Abhandlung Herrmann's (1886) verwiesen*). Ich entnehme derselben nur Folgendes:

»Es wurde eine große Reihe von Krystallisationsversuchen angestellt, bei denen verschiedene möglichst einfache Mengenverhältnisse von S und C gewählt wurden. Es zeigte sich, dass einerseits eine gemischte Lösung von 8 Theilen S und 1 Theil C eine einheitliche asymmetrische Krystallisation, andererseits eine gemischte Lösung von 2 Theilen C und 1 Theil S eine einheitliche rhombische Krystallisation ergab. Bei allen den Krystallisationen, bei welchen das Mengenverhältnis $S:C$ innerhalb der Grenzen 8 und $^1/_2$ gelegen war, traten beide Formen von Mischkrystallen neben einander auf. Alle Mischungen, bei denen $(S:C)>8$ war, gaben einheitliche asymmetrische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an S sich dem Schmelzpunkte des reinen S näherte, alle Mischungen, bei denen $(S:C)<{}^1/_2$ war, gaben einheitliche rhombische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an C sich dem Schmelzpunkt des C näherte. Alle asymmetrischen Mischkrystalle, herrührend aus Krystallisationen, bei welchen beide Formen neben einander auftraten, schmolzen bei 124,5°, der Schmelzpunkt aller rhombischen Krystalle aus nicht einheitlichen Krystallisationen war ebenfalls der gleiche und lag bei 127°. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Identität der Zusammensetzung aller gleichgestalteten Mischkrystalle aus gemischten Lösungen von S und C, in denen $8>(S:C)>{}^1/_2$ ist und die Annahme der Zusammensetzung $8\,S+1\,C$ für die asymmetrischen und $1\,S+2\,C$ für die rhombischen wird noch weiter erwiesen durch die Möglichkeit der Ueber-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1886. XIX, 2234. S = Succinylester, C = Chinonester.

führung der asymmetrischen Krystalle in rhombische durch berechnete Mengen von *C* und vice versa. . . .

»Die Farbe der Mischkrystalle ist in Bezug auf ihre Intensität abhängig von ihrem Gehalt an *C*, so scheinen z. B. die rhombischen Grenzkrystalle bedeutend heller als *C*, die asymmetrischen dagegen bedeutend intensiver farbig als *S*.

»Bezüglich der krystallographischen Beschaffenheit der Mischkrystalle hatte Hr. Professor Arzruni die Güte mitzutheilen, dass dieselben vollkommen homogen erscheinen, und dass die Abweichungen der Kantenwinkelwerthe von entsprechenden der gleichgestalteten Componenten so gering sind, dass sie innerhalb der zulässigen Grenzen der Beobachtungsfehler sich bewegen.

»Ein einfaches Mittel, die Mischkrystalle von den gleichgestalteten Krystallen der Componenten zu unterscheiden, beruht auf der Färbung, welche Eisenchlorid in den alkoholischen Lösungen derselben hervorbringt. Die kirschrothe Färbung, welche auf Zusatz des genannten Reagens in Lösungen des *S* entsteht, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche bei gleicher Behandlung der *C* zeigt. So weicht z. B. die entstehende Färbung in Lösungen der asymmetrischen Grenzkrystalle, welche beiläufig 11 % *C* enthalten, kaum merklich von der durch den reinen *S* veranlassten ab. Die Färbung in Lösungen der rhombischen Grenzkrystalle ist bei einem Gehalt von 66 % *C* noch rothviolett. Die rhombischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen *C* und 1 Theil *S* anschießen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältnis von 100 *C* auf 1 Theil *S* ist ein Stich ins Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen.«

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Arzruni habe ich die Bildung solcher Mischkrystalle mit Präparaten, die mir von Herrn Herrmann bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurden, auch auf mikrokrystallographischem Wege untersucht.

Um den Nachweis zu führen, dass die aus Lösungen in Benzol und Anilin erhaltenen mikroskopischen Kryställchen Mischkrystalle seien, wurden dieselben in Alkohol gebracht, etwas alkoholische Eisenchloridlösung zugesetzt und nun schwach erwärmt. Um jeden Krystall, mochte er rhombisch oder asymmetrisch sein, bildete sich dann ein rother Hof, doch war das Roth nicht rein, sondern eine zuweilen stark ins Grüne spielende Mischfarbe. Wurden dagegen Krystalle der beiden reinen Substanzen pulverisirt, mechanisch untereinander gemengt und der gleichen Behandlung mit Alkohol und Eisenchlorid unterworfen, so erschien um jeden Krystall des S.-E. ein rother Hof, um jeden des C.-E. ein grüner.

Die asymmetrischen Krystalle des Succinylesters mit maximalem Gehalte von Chinonester bilden sich weit weniger vollkommen aus als die reinen und zeigen namentlich eine unregelmäßige, zerfaserte Ausbildung der kürzeren Begrenzungslinien der Tafeln. Es erklärt sich dies durch die Winkeldifferenz von 60°—54°, welche zwischen der Form der grünen asymmetrischen Modifikation des Chinonesters und der des Succinylesters besteht. Dass es erstere ist, die sich in die Mischkrystalle einlagert, schließe ich aus der relativ intensiv grünen Färbung der letzteren.

Die Mischbarkeit dieser beiden Substanzen ist übrigens keine gegenseitige. Weder die grüne asymmetrische Modifikation des Chinon-E. noch die farblose vermögen Succinyl-E. in sich aufzunehmen, wie ich daraus schließe, dass dieselben aus gemischten Lösungen ganz unverändert neben den besprochenen Mischkrystallen erscheinen und dabei nicht im mindesten an Umwandlungsfähigkeit eingebüßt haben, wie dies bei Mischkrystallen von Körpern mit enantiotropen Modifikationen die Regel ist.

Die Krystalle der rhomb. Mod. des Chinonesters werden durch reichliche Beimischung in der Vollkommenheit der Ausbildung etwas beeinträchtigt, insofern die Enden der Prismen Neigung zeigen, sich zuzuspitzen, so dass zuweilen die Endflächen ganz verschwinden. (O. L. 1887.)

18) Dioxychinonparadicarbonsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Die Krystalle der labilen Modifikation des Dioxyester zeigen Querschnitte, wie sie die Figuren 244 und 245 darstellen.


Fig. 244.


Fig. 245.


Fig. 246.


Fig. 247.


Fig. 248.

Die durch die eingezeichneten Kreuze angedeuteten Schwingungsrichtungen liegen zur Umgrenzung symmetrisch, einige der Krystalle zeigen in der punktirten Richtung einen Spalt, welcher wohl durch eine vollkommene Spaltbarkeit der Krystalle parallel den Prismenflächen bedingt sein dürfte. Der Winkel von 44° zwischen den beiden Begrenzungslinien lässt erkennen, dass die Prismen ziemlich platt sind, die andere Figur aber lehrt ferner, dass nahezu regelmäßig sechsseitige Säulen dadurch entstehen können, dass die scharfen Kanten des Prismas durch die zugehörigen Pinakoidflächen abgestumpft werden. Auf der platten Seite liegende Prismen boten einen Anblick wie Fig. 246—248.

Man ersieht hieraus, dass die Prismen begrenzt sind von einer oder zwei schiefen Endflächen (Basis und Hemidoma), deren Neigungen gegen

die Prismenaxe beziehungsweise sind: 55° und 80°. Die Auslöschungsrichtungen sind, wie aus Fig. 247 zu erkennen, schief gegen die Prismenaxe gerichtet und bilden mit derselben Winkel von beziehungsweise 40° und 50°. Das Krystallsystem ist hiernach das monosymmetrische.

Wird eine gesättigte Lösung der Substanz bei mäßiger Wärme hergestellt, so scheidet sich beim Wiedererkalten alles überschüssige Material in Form der beschriebenen Krystalle ab. Wird nun aber nicht nur gelinde, sondern bis nahezu zum Sieden der Lösung erhitzt, so scheiden sich neben den labilen Krystallen auch solche der stabilen Modifikation aus. In der Kälte wachsen beide Modifikationen ungestört nebeneinander, ja sie können sogar nach Aufhören des Wachsthums ohne Corrosion der einen und anderen längere Zeit nebeneinander in Lösung liegend gehalten werden; wird aber die Temperatur erhöht, so werden die labilen Krystalle durch die stabilen angefressen und schließlich so rasch aufgezehrt, dass keine Flüssigkeitsschicht mehr zwischen beiden zu erkennen ist und sich annehmen lässt, die Umwandlung erfolge direkt in der festen Masse.

Die so gebildeten stabilen Krystalle sind schon durch ihre blassere Färbung, dann aber sehr deutlich durch ihre Form von den labilen zu unterscheiden. Sie haben die Form asymmetrischer Blättchen von den in Fig. 249, 250 und 251 dargestellten Umrissen.

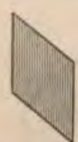




Fig. 249. Fig. 250. Fig. 251.

Man sieht, die Umgrenzung besteht im einfachsten Falle aus den drei asymmetrischen Pinakoiden, wobei der Flächenwinkel in der Tafelebene 52° beträgt; es können aber auch noch andere Flächen unter den Winkeln 79° und 171° mit der vertikal gezeichneten Kante zu diesen hinzutreten. Die Lage der Schwingungsrichtungen ist derart, dass eine derselben nahezu der einen Begrenzungskante parallel ist, wie Fig. 250 zeigt. Betrachtet man die Krystalle nicht zwischen gekreuzten Nicols, sondern einfach im polarisirten Lichte, so zeigt sich, dass sie erheblichen Dichroismus besitzen. Ist die letzterwähnte Schwingungsrichtung parallel der langen Diagonale des Polarisators, so erscheinen die Krystalle farblos, ist sie parallel der kürzeren, so erscheinen sie grün, doch nicht ganz so lebhaft, wie die der labilen Modifikation. Letztere sind bei dieser Prüfung weit weniger empfindlich, sie ändern ihre Farbe nur dem Grade nach, dagegen zeigen sie erhebliche Differenz der beiden Brechungsexponenten, von welchen der eine nahezu demjenigen der Lösung gleich ist. Dreht man nämlich einen labilen Krystall im polarisirten Lichte, so erscheint er mit sehr scharfen, tiefschwarzen Conturen und blassgrüner

Färbung, wenn diejenige Schwingungsrichtung, welche der Basis nahezu parallel läuft, parallel der kurzen Diagonale des Polarisators ist, dagegen lebhaft grün mit kaum erkennbaren Conturen, wenn diese Schwingungsrichtung der langen Diagonale des Polarisators parallel ist.

Sehr selten nun erscheinen die stabilen Krystalle in der beschriebenen einfachen Form. In der Regel bilden sie Zwillinge, entweder einfache oder noch weit häufiger, namentlich bei rascher Krystallisation, sehr vielfache, die skelettartige Aggregate bilden und zuweilen in den mannigfaltigsten Formen gekrümmt sind. Einige typische Formen einfacher Zwillinge zeigen die Figuren 252, 253 u. 254.

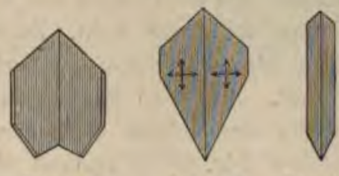


Fig. 252. Fig. 253. Fig. 254.

Die Schwingungsrichtungen sind in beiden Hälften übereinstimmend und eine derselben der Zwillingsgrenze parallel. Bildung verzerrter Formen wird namentlich durch Petroleumzusatz begünstigt.

Vergleicht man die verschiedenen Formen des Dioxyester mit den bekannten des Chinonester, so zeigt sich sofort eine gewisse Aehnlichkeit der asymmetrischen stabilen Modifikation des ersteren mit der grünen asymmetrischen Modifikation des letzteren. Dass diese Aehnlichkeit

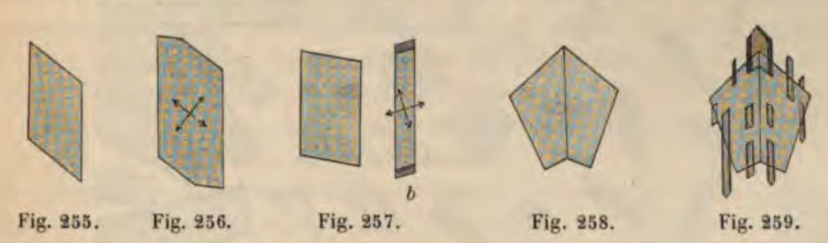


Fig. 255. Fig. 256. Fig. 257. Fig. 258. Fig. 259.

nicht nur eine äußerliche ist, kann leicht erkannt werden, wenn man die Lösungen der beiden Körper mischt und die Mischung krystallisiren lässt. Waren die beiden Stoffe in etwa gleichen Mengen in Lösung, so resultirt nur eine Art von Krystallen, nämlich asymmetrische Blättchen von gleicher Form, welche schon durch ihre grell röthlichgelbgrüne Farbe zeigen, dass sie nicht Krystalle der reinen Substanzen sein können. Die Formen sind in den Figuren 255, 256 und 257 dargestellt. Die Winkel betragen 52° und 80°.

Einen Zwillingskrystall zeigt die Figur 258.

Wird die Menge des Chinonester vorherrschend, so lagern sich auf den Blättchen in regelmäßiger Stellung Kryställchen der farblosen und der grünen Modifikation des Chinonester an, wie Fig. 259 andeutet. Daneben entstehen auch, namentlich aus mit Oel versetzter Lösung, farblose und grüne asymmetrische Krystalle des Chinonester, in welche

sich feine Lamellen der Mischkrystalle in paralleler Stellung einlagern. Die Umwandlungsfähigkeit der farblosen Modifikation wird hierdurch nicht beeinträchtigt.

Im polarisirten Lichte betrachtet zeigen die Blättchen keinen erheblichen Dichroismus, wenn sie auf der Fläche liegen. Stehen sie aber wie Fig. 257*b* auf der Kante, so erscheinen sie rothgelb, wenn die kurze Diagonale des Polarisators der Längsrichtung parallel ist, blassgelb, wenn sie dazu senkrecht steht. Zwischen gekreuzten Nicols untersucht, erweisen sich die Schwingungsrichtungen so gelegen, wie die Fig. 256 andeutet. Zwillinge löschen in beiden Hälften gleichzeitig aus, ebenso wie die der reinen Substanzen. Bei den auf der Kante stehenden Blättchen (Fig. 257*b*) verläuft eine Schwingungsrichtung nahezu parallel den Endkanten.

Versucht man einen rhombischen Krystall des Chinonester in der gemischten Lösung wachsen zu lassen, so bedeckt er sich alsbald mit einer gelbrothen Kruste und wird schließlich ganz aufgelöst, indem sich an seiner Stelle asymmetrische, rothgelbe Blättchen ausscheiden. Es geschieht dies namentlich in der Wärme und wenn die Lösung sehr reich an Dioxyester ist. Ist das Umgekehrte der Fall, herrscht Chinonester

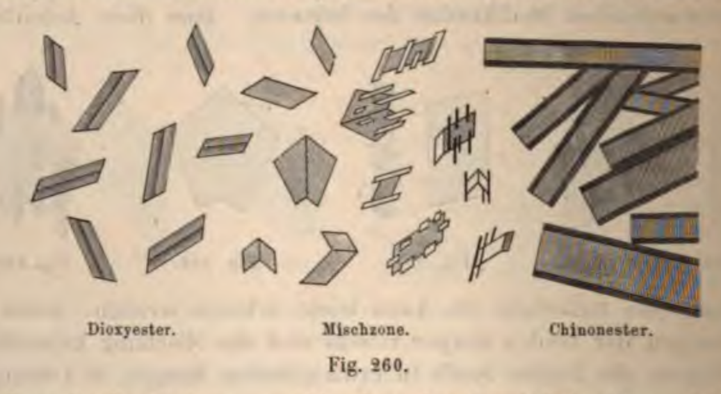


Fig. 260.

vor, dann beobachtet man wohl, dass der Krystall bestehen bleibt, ja sogar, dass er sich auf Kosten der Blättchen vergrößert. Er wächst nun, seiner äußeren Form nach kaum merklich geändert, aber intensiv gelb anstatt grün gefärbt weiter. Am übersichtlichsten gestalten sich diese Verhältnisse, wenn man krystallisirende Lösungen beider Stoffe in Contakt bringt (Fig. 260). Auf beiden Seiten erscheinen dann zunächst die reinen Krystalle in ihrer ursprünglichen Form; in dem Maße, als sie in die Mischzone hineinwachsen, ändern sie ihre Farbe und schließlich entstehen zwischen beiden die asymmetrischen Misch- und Schichtkrystalle. Es zeigt sich hierbei, dass die monosymmetrischen Prismen des Dioxyester sich kaum erheblich färben, somit muthmaßlich nur we-

nig Chinonester in sich aufnehmen. Die rhombischen Krystalle des Chinonester sind dagegen sehr intensiv rothgelb gefärbt und dichroitisch, derart dass, wenn die kurze Diagonale des Polarisators parallel der Axe läuft, der Krystall intensiv rothgelb erscheint, wenn senkrecht dazu, grün.

Schmilzt man die beiden Substanzen neben einander auf einem Objektträger unter einem gewöhnlichen flachen Deckglas, so dass die Schmelzflüsse in Berührung kommen und sich an der Berührungslinie etwas mischen, so beobachtet man beim Erstarren die gleichen Erscheinungen. Auf Seite des Chinonester entstehen rhombische Nadeln, auf Seite des Dioxyester, der höheren Temperatur halber, die asymmetrischen Blättchen in dichten Zwillingsaggregaten. Sobald die Krystallisation bis zur Mischzone fortgeschritten ist, nehmen die wachsenden Krystallspitzen gelbliche Färbung an, bis sie schließlich zusammentreffen. (O. L. 1887.)

19) Dioxychinonparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester. — Ebenso wie zwischen den asymmetrischen Krystallen des Dioxyester und den grünen asymmetrischen des Chinonester, so besteht auch eine Aehnlichkeit zwischen jenen und den des Succinylesters. Auch in diesem Falle lassen sich leicht Mischkrystalle erhalten, ja sogar, wie es scheint, in allen Verhältnissen. Sehr schön kann man auch hier die Erscheinung beobachten, wenn man die heißgesättigten Lösungen beider Substanzen auf einem Objektträger unter Uhrglas in Contakt bringt, derart, dass die eine Lösung die andere ringförmig umgiebt und nun abkühlt. In der Lösung des Succinylester wachsen die farblosen, sehr scharf begrenzten, asymmetrischen Tafeln, auf der anderen Seite der Mischzone die grünen, monosymmetrischen Prismen des Dioxyester. Sobald aber die Krystallisation die Mischzone erreicht, werden die asymmetrischen Blättchen des Succinylester mehr und mehr grün und wachsen schließlich als eigentliche Mischkrystalle, welche wohl vorwiegend Dioxyester enthalten, bis in das Gebiet des letzteren hinüber. Bei dieser Aufnahme des Dioxyester in die Krystalle des Succinylester geht allmählich der Begrenzungswinkel der letzteren von 54° in den Winkel von 52° des reinen Dioxyester über, freilich nicht ganz glatt, insofern sich bei den Krystallen mit mittlerem Gehalt an Dioxyester die Ausbildung der Endkanten und auch der Tafelflächen erheblich gestört zeigt, so wie es die Figuren 261, 262 und 263 andeuten.

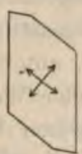

Fig. 261.


Fig. 262.


Fig. 263.

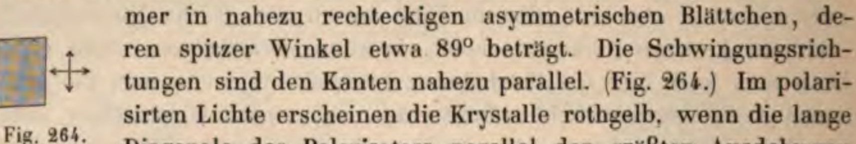
Im polarisirten Lichte betrachtet, erscheinen die Krystalle mit scharf hervortretenden Umrissen, aber ziemlich blassgrün, wenn die kurze

Diagonale parallel der Kante verläuft, zu welcher eine der Schwingungsrichtungen nahezu parallel ist, dagegen kaum sichtbar bei deutlich hervortretender grüner Färbung, wenn sie die dazu senkrechte Lage erhält. Auf der Kante stehende Blättchen zeigen keinen merklichen Dichroismus, sondern erscheinen stets gleich grün.

Ob auch die monosymmetrischen Prismen des Dioxyester etwas Succinylester in sich aufnehmen können, erscheint fraglich, nachweisen ließ es sich nicht. Aus heißen Lösungen wurden solche natürlich überhaupt nicht erhalten, sondern nur asymmetrische Krystalle.

Wurden die Schmelzflüsse beider Substanzen in Contakt gebracht, so wuchsen die Krystalle des einen wie des andern ohne merkliche Aenderung, abgesehen von Färbung der einen, durch die Mischzone hindurch, bis sie sich begegneten. Die Substanzen krystallisiren also auch, wie es sich erwarten ließ, in gemengten Schmelzflüssen zu Mischkrystallen zusammen. (O. L. 1887.)

20) *Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Dioxychinonparadicarbonsäureester.* — Der Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester besitzt nur eine einzige Modifikation. Sie krystallisirt immer in nahezu rechteckigen asymmetrischen Blättchen, deren spitzer Winkel etwa 89° beträgt. Die Schwingungsrichtungen sind den Kanten nahezu parallel. (Fig. 264.) Im polarisirten Lichte erscheinen die Krystalle rothgelb, wenn die lange Diagonale des Polarisators parallel der größten Ausdehnung der Blättchen, citrongelb im anderen Falle. Die Krystalle haben Neigung, sich dünn, lamellenartig auszubilden, wobei sie sich krümmen und verzweigen, wie dies allgemein in solchem Falle stattfindet.


Fig. 264.

Lässt man die heißgesättigten Lösungen beider Stoffe in Berührung abkühlen, so stellt sich, unter dem Mikroskop betrachtet, der Krystallisationsvorgang in folgender Weise dar (Fig. 265):

Die monosymmetrischen Prismen des Dioxy-E. nehmen, sobald sie beim Weiterwachsen in die Mischzone eintreten, bräunlich-violette Färbung an und zwar um so intensiver, je mehr sie sich dem Gebiete des Tetraoxy-E. nähern. Diejenigen Prismen, die in der Mischzone entstehen, sind fast bis zur Undurchsichtigkeit braun gefärbt. In noch höherem Maße gilt dies von den dort entstehenden asymmetrischen Blättchen. Erwärmt man etwas, so werden alle grünen Prismen, die sich etwa in der Nähe von braunen Blättchen befinden, von diesen rasch aufgezehrt. Alle braunen Krystalle sind stark dichroitisch. Im höchsten Maße gilt es von den auf dem Orthopinakoid liegenden Prismen. Ist die lange Diagonale des Polarisators der Prismenaxe parallel, so erscheinen diese Krystalle nicht braun, sondern goldgelb, ebenso wie die Krystalle des Tetraoxy-E. Steht die Polarisationsebene indess um 90° gegen diese Rich-

tung gedreht, so erscheinen sie violettbraun. Prismen, welche auf dem Klinopinakoid liegen, erscheinen dunkelrothbraun oder gelbbraun, je nachdem die kurze Polarisatordiagonale der Endfläche, welche einer Schwingungsrichtung nahe parallel ist, parallel läuft oder senkrecht dazu steht. Unter den gleichen Umständen erscheint ein braunes asymmetrisches Blättchen im ersten Falle goldgelb, im andern röthlichviolett.



Fig. 265.

Diese eigenthümlichen Färbungserscheinungen könnten vermuthen lassen, dass durch gegenseitige Einwirkung der beiden Substanzen, des Dioxy-E. und des Tetraoxy-E., eine neue farbige Substanz entstehe, die in die Krystalle mit aufgenommen werden könne. Indess zeigt die Lösung in der Nähe der Krystalle nur in geringem Grade bräunliche Färbung, und der Umstand, dass der eine der beiden dichroitischen Farbentöne sehr nahe mit der Farbe des Tetraoxy-E. übereinstimmt, lässt doch die Annahme nicht ganz unzulässig erscheinen, dass hier nur eigenthümliche optische Wirkungen die Ursache seien, so dass es gestattet wäre, die gefärbten Krystalle als wahre Mischkrystalle der beiden Substanzen aufzufassen.

Noch weit dunklere Mischkrystalle entstehen beim Erstarren der in Contakt befindlichen Schmelzflüsse. Es färbt sich hier auch die flüssige Masse, d. h. die ganze Grenzzone der beiden Schmelzflüsse intensiv, fast undurchsichtig braun. In dieser dunklen Masse scheiden sich die Tetraoxy-E.-Krystalle ganz unverändert aus, die des Dioxy-E. dagegen als sehr tiefbraun gefärbte asymmetrische Mischkrystalle. Auffallend ist hierbei eine ziemlich reichliche Blasenbildung bei der Berührung der beiden Schmelzflüsse, welche durch das Entweichen eines Gases oder auch von Wasserdampf zu erklären wäre. Uebrigens entstehen auch sehr viel Hohlräume beim Erstarren der reinen Substanzen, wenn diese auf einem Objektträger geschmolzen und mit einem gewöhnlichen Deckgläschen bedeckt der Erkaltung überlassen werden.

Beim Contakt mit den Schmelzflüssen von Chinon-E. und Succinyl-E. bilden sich keine Mischkrystalle. (O. L. 1887.)

21) Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester. — Obschon wie bei den vorigen, eine auffallende Aehnlichkeit in den Formen beider Substanzen nicht vorhanden ist, so vermögen sie dennoch, wenn auch nur in beschränktem Maße, zu Mischkrystallen zusammenzutreten. Man beobachtet dies leicht, wenn man heißgesättigte Lösungen in Contakt bringt und den Krystallisationsvorgang in der Mischzone mikroskopisch untersucht. Die asymmetrischen und, wenn rein, farblosen Blättchen des Succinylester nehmen alsbald eine deutlich ausgeprägte gelbliche Färbung an, sobald sie in die Mischzone hineinwachsen, um so mehr, je tiefer sie in das Gebiet des Tetraoxyester eindringen. Ganz besonders auffallend, fast der des reinen Tetraoxyester gleichkommend, ist die Färbung bei den auf der Kante stehenden Blättchen. Sie ist gelbweiß dichroitisch. Erstere Farbe erscheint, wenn die lange Diagonale des Polarisators der Längsrichtung parallel ist. (O. L. 1887.)

22) Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Obschon die Krystallformen dieser beiden Substanzen ebensowenig ausgesprochene Aehnlichkeit haben wie die vorigen, so findet auch hier Bildung von Mischkrystallen statt, indess nur bei der rhombisch krystallisierenden Modifikation des Chinonester. Ganz besonders auffallend wird die Erscheinung bei vertikal stehenden Prismen des Chinonester. Es gelingt leicht, solche Krystalle, welche mit fast regulär sechsseitigem Umriss in dem Präparat erscheinen, derart wachsen zu lassen, dass im Innern noch ein grüner Kern vorhanden ist, dessen Färbung ganz allmählich in die intensiv goldgelbe des Tetraoxyester übergeht. Die Fig. 266 zeigt einen so gewachsenen Schichtkrystall. Der Dichroismus ist nur unbedeutend und zwar derart, dass, wenn die kurze Diagonale des Polarisators der Makrodiagonale parallel ist, die Farbe rothgelb erscheint, im andern Falle einfach gelb. Tafelförmig ausgebildete Prismen, auf dem Brachypinakoid liegend, wie deren eines Fig. 268 zeigt, sind weniger intensiv gefärbt. Beim Drehen im polarisierten Lichte erscheinen sie mit intensiven schwarzen Umrissen, wenn die lange Diagonale des Polarisators der Längsaxe parallel ist, im andern Falle dagegen nur ganz schwach begrenzt, dagegen deutlicher gelb gefärbt. Die grünen wie auch die weißen asymmetrischen Krystalle des Chinonester vermögen keine merklichen Mengen des Tetraoxyester aufzunehmen. Dies folgt 1) aus dem vollständig ungeänderten Krystallhabitus, 2) aus der ungeänderten Färbung und namentlich 3) aus der

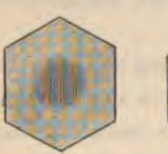
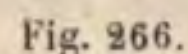


Fig. 266.


Fig. 267.


Fig. 268.

vollkommen intakt gebliebenen Verschiebbarkeit der Moleküle. Allgemein wurde nämlich gefunden, dass durch fremde Beimischungen die Umwandlung eines krystallisirten Körpers in eine andere, enantiotrope Modifikation wesentlich erschwert wird, während gleichzeitig die Umwandlungstemperatur sich erniedrigt. Erwärmt man nun aber die fraglichen asymmetrischen grünen Krystalle des Chinonesters, so verschieben sich die Moleküle derselben so leicht um prompt zur Bildung der farblosen asymmetrischen Modifikation und kehren ebenso rasch beim Abkühlen wieder in ihre früheren Lagen zurück, dass nicht angenommen werden kann, dass in die Krystalle eine fremde Substanz eingemengt sei.

Die Krystalle des Tetraoxyesters umgekehrt können anscheinend ebenfalls nichts von dem Chinonester in sich aufnehmen. Ihre Färbung ändert sich nicht im mindesten und die geringen Aenderungen des Habitus erscheinen ganz unwesentlich. (O. L. 1887.)

6. Lösung.

a) Lösungsformen.

Werden ein fester und ein flüssiger Körper in Contakt gebracht, so können drei Fälle eintreten: der feste Körper wächst, er bleibt ungeändert oder er löst sich auf. Die beiden ersten Fälle wurden im Vorausgehenden behandelt. Wir beschäftigen uns nun mit dem dritten.

Ebenso wie beim Wachsen eines Krystalls die Flüssigkeit in nächster Nähe verändert wird, sich ein Hof um den Krystall bildet, geschieht dies auch beim Auflösen. Es bildet sich um den Körper ein »Lösungshof«. Die Lösung kann selbstverständlich zunächst nur an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Körper eintreten. Hierdurch wird die Beschaffenheit der Flüssigkeit an dieser Stelle geändert, sie verwandelt sich in eine »Lösung des Körpers«*) und diese diffundirt nun in die noch unveränderte Flüssigkeit, ebenso wie beim Wachsen eines Krystalls die übersättigte Flüssigkeit außerhalb des »Wachsthumshofes« nach innen gegen den Krystall hin diffundirt.

So bemerkt schon Möller (1862): »Ich habe beim $Na_2SO_4 + 10$ aq und bei $NaCl$ die interessante Thatsache gefunden, dass die Lösung in der unmittelbaren Umgebung der Krystalle mehr Salz enthält, wie die überstehende Solution in der Nähe ihrer Oberfläche.«

*) Die Bezeichnung der umgeänderten Flüssigkeit als »Lösung des Körpers« rechtfertigt sich dadurch, dass ihr Gewicht = dem Gewichte der Flüssigkeit + dem des aufgelösten Körpers. Der feste Körper ist also nicht verschwunden, sondern in der Flüssigkeit enthalten, wenn auch in anderem Zustande.

Lässt man einen krystallisirten Körper genügend lange mit derselben Menge des Lösungsmittels in Berührung, so wird der Lösungsvorgang immer langsamer und hört schließlich ganz auf. Die Lösung ist dann gesättigt. Diejenige Menge des Körpers, welche in 100 Gewichtstheilen der ursprünglichen Flüssigkeit sich aufgelöst hat, nennt man die Löslichkeit des Körpers. Diejenige Gewichtsmenge des Körpers, welche von der Oberflächeneinheit in der Sekunde abgelöst wird, vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel fortwährend erneuert wird, heißt die Lösungsgeschwindigkeit. Im Allgemeinen ist die Lösungsgeschwindigkeit um so größer, je größer die Löslichkeit, doch erscheint auch z. B. der Fall nicht ausgeschlossen, dass bei zwei Körpern die Löslichkeit durchaus gleich, die Lösungsgeschwindigkeit dagegen verschieden ist.

Die Versuchung, anzunehmen, es handle sich (wie bereits bei Besprechung der Diffusion erörtert) bei der Lösung einfach um eine Zertheilung des Körpers in feinste unsichtbare Partikelchen, die durch eine unsichtbare Bewegung im Innern der Flüssigkeit weiter fortgewirbelt werden, liegt sehr nahe und es ist geradezu unmöglich, sich in anderer Weise eine Vorstellung von dem Vorgange zu bilden. Es kommt noch hinzu, dass durch geeignete Mittel aus der entstandenen Lösung der Körper nach Qualität und Quantität ganz ungeändert wieder erhalten werden kann (Gesetz der Erhaltung der Materie). Allein trotzdem dürfen wir diese Vorstellung nicht als die richtige annehmen, denn dann müsste mit Nothwendigkeit die Molekulartheorie und jede ihrer Consequenzen als Thatsache anerkannt werden, wodurch viele Ungereimtheiten entständen. Wir sind demnach zur Zeit und vielleicht überhaupt nicht im Stande, uns von dem Wesen des Lösungsvorganges irgend eine Vorstellung zu machen, ebenso wenig wie vom Wesen der Krystallbildung oder der Ursache der Capillarerscheinungen.

Wären die Lösungen nur Flüssigkeiten, welche den festen Körper in Form äußerst feiner Stäubchen enthalten, so müsste man erwarten, dass diese nach genügend langer Zeit und bei Ausschluss aller Temperaturänderungen, welche Strömungen in der Flüssigkeit hervorrufen können, zu Boden sinken müssten, vorausgesetzt, dass der feste Körper schwerer ist als die Flüssigkeit. In der That glaubte Beudant (1819) aus einer Beobachtung, dass längere Zeit in verschlossenen Gefäßen aufbewahrte gesättigte Lösungen Krystalle abgesetzt hatten, auf allmählich steigende Concentration in der Nähe des Gefäßbodens schließen zu können. Gay-Lussac wies indess durch genaue Versuche bei constanter Temperatur nach, dass eine solche Sonderung in Lösungen nicht eintritt, und später wurde dieses Resultat durch weitere Versuche von Lieben (1857) nochmals bestätigt. Manche sehen hierin einen direkten Beweis für die Homogenität der Lösungen, also für die Nichtexistenz von Molekülen,

doch ist zu berücksichtigen, dass Bewegungen, wie sie früher als Brownsche Molekularbewegung besprochen wurden, die Sedimentation hindern können.

Gouy und G. Chaperon (1887) glaubten neuerdings aus theoretischen Erwägungen schließen zu können, dass eine Störung der Concentration durch die Schwerkraft thatsächlich existiren muss, wenn auch nur in geringem Grade, doch beruhen ihre Rechnungen auf Voraussetzungen, die nicht genügend sicher erscheinen.

Auf Grund der Thatsache, dass Lösung überhaupt möglich ist und dass sie um so energischer stattfindet, je weniger von der festen Substanz noch aufgelöst ist, können wir übrigens sehr wohl Schlüsse ziehen, wie nun der Lösungsvorgang verlaufen wird und welche Formen dabei der Krystall annehmen wird, gleichgültig, welches das Wesen der Lösung sein mag.

Löst sich ein Körper von bestimmter geometrischer Gestalt in einer Flüssigkeit auf, so ändert sich dabei seine Form, namentlich wenn Strömungen möglichst ausgeschlossen sind, in erster Linie in Folge der verschiedenen Intensität der Diffusionsströme in verschiedenen Richtungen. Eine einfache Betrachtung lehrt, dass diese an den Kanten und insbesondere an den Ecken eines polyedrischen Körpers intensiver sein müssen, als auf den Flächen. Die Fig. 269 würde etwa die Vertheilung der Diffusionsströmungslinien, sowie die der dazu rechtwinkligen Linien gleicher Concentration darstellen, wie sie sich in der Nähe einer sich auflösenden rhombischen Tafel (in unendlich dünner Schicht) gestalten würden. Man sieht, dass das Gefälle der Concentration und somit auch die Intensität der Diffusionsströmung an den Ecken am intensivsten ist und zwar an den spitzeren Ecken intensiver als an den stumpferen. Aus einem polyedrischen Körper wird also ein Polyeder mit gerundeten Kanten und Ecken und schließlich eine Kugel werden. In der That sieht man bei der mikroskopischen Beobachtung der Auflösung eines Krystalls in der Regel denselben als Kugel

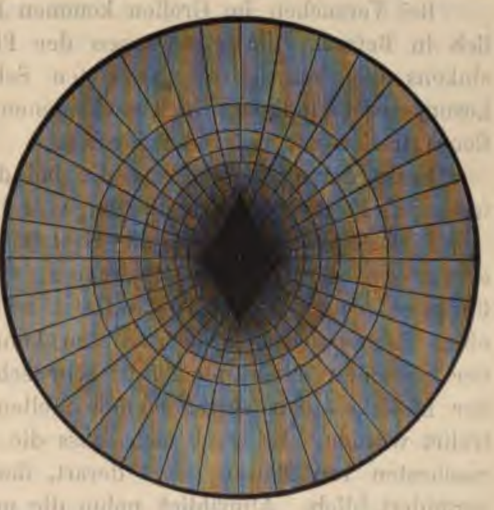


Fig. 269.

verschwinden, namentlich dann, wenn die alsbald zu besprechenden Aetzfiguren nur in geringem Maße auftreten. (O. L. 1877.)

Man darf natürlich nicht erwarten, dass dieses Verhalten von Krystallen allgemein sei oder dass die schließlich übrigbleibende Kugel eine mathematisch genaue Kugel sei. Wie schon mehrfach erörtert, sind die Eigenschaften der Krystalle im Allgemeinen immer nach verschiedenen Richtungen verschieden, es wird dies also auch von der Lösungsgeschwindigkeit gelten, und selbst ein genau kugelförmig zugeschliffener Krystall würde bei der Auflösung nicht kugelförmig bleiben, sondern allmählich die Form eines Ellipsoids oder eines stark eingeschnürten Waarenballens und dergleichen annehmen, indem die Lösung in derselben Zeit an verschiedenen Stellen verschieden tief fortschreitet. Besitzt der Krystall seine natürliche Form, so werden sich beide Einflüsse combiniren und man kann also nur sagen, der Krystall strebe derjenigen Form zu, die er annehmen würde, wenn er ursprünglich kugelförmig zugeschliffen gewesen wäre.

Bei Versuchen im Großen kommen ferner auch noch ganz wesentlich in Betracht die Strömungen der Flüssigkeit in Folge des Herabsinkens der schwereren gesättigten Schichten und die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Höhen in Folge der höheren Concentration der tieferen Schichten.

Einer der ersten, welche die bei der Lösung von Krystallen auftretenden Formen näher studirten, war Daniell (1816).

R. Fabri untersuchte die Gestaltänderungen von Gypsplatten, die er auf den Boden eines Glasgefäßes legte und mit verdünnten Säuren übergoss. Das Glasgefäß befand sich zwischen den gekreuzten Spiegeln eines Polarisationsapparates und so konnte durch die Farbenänderung der einzelnen Theile der Platte sehr scharf die allmähliche Aenderung der Dicke an den verschiedenen Stellen in Folge der Auflösung controlirt werden. Es ergab sich, dass die Auflösung an den Rändern am raschesten von statten ging, derart, dass die Mitte lange Zeit fast unverändert blieb. Allmählich nahm die ursprünglich allenthalben gleichdicke Platte die Form einer biconvexen Linse an. Die Unterschiede waren derart beträchtlich, dass sie sich nicht durch die Verschiedenheit der Diffusionsströmungen allein erklären ließen. Es musste angenommen werden, dass der Krystall von den Seiten her leichter angreifbar sei als von der Oberfläche. Auch zeigte sich ein Unterschied nach den beiden Spaltungsrichtungen, welche sich unter 65,5° schneiden. In der Richtung des fasrigen Bruches geht die Auflösung am schnellsten vor sich, in der des glasigen am langsamsten. Man sieht ferner während der Auflösung eigenartige Furchen von der Seite der fasrigen Bruchfläche nach der Mitte verlaufen, welche eine Art Aetzfiguren darstellen.

Aehnliche Versuche hat auch Klien (1876) ausgeführt. »Löst man Kryställchen in Salzsäure unter dem Mikroskop, so runden sie sich an den Kanten ab und werden kleiner und kleiner, bis sie eine spindelförmige Gestalt erreicht haben. Von nun ab ändern sie ihre Dimensionen in der Stärke wenig, nehmen aber rasch in der Richtung der Hauptaxe ab bis sie mit einem Male verschwinden.«

Eine Reihe verschiedenartiger Lösungsformen, zu deren Entstehung nicht allein Diffusionsströmungen, sondern auch die Strömungen in Folge von Dichte und Temperaturdifferenzen, Gasausscheidungen und zuweilen auch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs beitrugen, haben ferner Bartoli und Papasogli (1885) beobachtet und eingehend beschrieben. Die benutzten Lösungsmittel waren solche, die nicht einfach eine physikalische Lösung erzeugen, sondern zunächst eine chemische Verbindung mit dem festen Körper bilden, die dann ihrerseits sich in dem Lösungsmittel einfach auflöst, z. B. Salzsäure auf kohlensauren Kalk einwirkend, Schwefelsäure auf Kupfer, Essigsäure auf Blei u. s. w. Der Sauerstoff der Atmosphäre verursachte in einzelnen Fällen eine Einschnürung an der Stelle, wo der Körper die Oberfläche der Flüssigkeit durchdrang.

Es geht aus alledem hervor, dass, wenn man beabsichtigt zu untersuchen, in welcher Weise die Lösungsgeschwindigkeit eines Krystalls von der Richtung abhängig ist, alle Concentrationsdifferenzen der umgebenden Lösung ausgeschlossen werden müssen. Man müsste also den Krystall nach dem Einbringen in die Lösung in continuirlicher stetig wechselnder Bewegung halten, oder man müsste umgekehrt das Lösungsmittel selbst durch fortdauerndes und energisches Rühren in unaufhörlicher Bewegung halten.

Der Krystall selbst wird am besten eben geschliffen, doch müssen dann sehr viele solche Platten mit verschiedener Orientirung hergestellt werden. Uebersichtlicher gestaltet sich der Versuch bei Anwendung kugelförmig geschliffener Krystalle. Durch Messung der Abnahme des Durchmessers der Kugel nach verschiedenen Richtungen, am besten nachdem die Aetzung nur bis zu geringer Tiefe vorgeschritten, erhält man sofort ein Bild über Vertheilung der Lösungsgeschwindigkeiten.

Lavizzari (1865) fand, dass ein kugelförmig zugeschliffener Doppelspathkrystall beim Auflösen in concentrirter Salpetersäure die Form einer hexagonalen Pyramide annimmt.

O. Meyer (1883) kam zu dem Resultate, dass ein kugelförmig geschliffener Kalkspath bei der Aetzung mit Essigsäure einer polyedrischen Endform zustrebt, welche aufgefasst werden kann als eine Combination eines spitzen Rhomboeders mit der Basis.

Nach neuesten Untersuchungen von W. Spring (1887) ist die Ab-

hängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Kalkspaths von der Richtung annähernd dieselbe, welche für die Brechungsexponenten gefunden wird. Auf Querschnitten ⊥ und ∥ zur Axe verhielten sich die Lösungsgeschwindigkeiten wie 1 : 1,14.

R. Weber (1884) fand, dass beim Auflösen von Ferrocyankalium in Wasser die pro qcm und Minute aufgelöste Menge auf verschiedenen Flächen 9,2 resp. 19 und 17,9 mg betrug.

v. Foullon machte eine interessante hierhergehörige Beobachtung bei einem Alaunkrystall. Er beschreibt dieselbe wie folgt: »Herr Bergrath v. Hauer hat, um Oktaeder im Würfel eingeschlossen zu erhalten, solche von Kalichromalaun in mit Natriumcarbonat alkalisch gemachten Lösungen fortwachsen lassen. Diese habe ich später übernommen und sind bei der geringen Pflege, deren sie bedürfen, nur in Zwischenräumen von mehreren Tagen besehen worden, denn die bei allmählicher Concentration sich bildenden und an die Alaune ansetzenden Krystalle von Natriumsulfat haben keinen besonders merkbaren nachtheiligen Einfluss auf Wachsthum und Schönheit der ersteren, wurden also selten entfernt. Nach einem solchen Zwischenraume war die Lösung zu einer vollkommen durchsichtigen Gallerte verdickt, so dass man die Glasschale umwenden konnte, ohne dass sie oder die ca. 3 cm Durchmesser habenden Krystalle sich sichtbar bewegten. Bei diesen erwiesen sich die ca. 1 qcm messenden Würfelflächen größtentheils glänzend und nur mit wenig Aetzfiguren bedeckt. Die ungefähr doppelt so großen Oktaederflächen hingegen sind im Maximum um $^1/_2$ mm gegen die sie berührenden Hexaeder- und Rhombendodekaederflächen vertieft. Letztere sind schmal (höchstens 1 mm breit) und zeigen die bekannte Rinne, selten mehrere. Nur wenige Flächen des Oktaeders spiegeln noch, sondern sie sind von bis 1 mm tiefen Aetzfiguren bedeckt, dass zwischen ihnen mugelige Kanten erscheinen. Bei ein paar dieser Krystalle sind die Kanten abgerundet und zeigen die unteren Flächen eine parallele Streifung, deren Richtung allemal senkrecht zur Kante gegen die aufgelegene, verhältnismäßig äußerst wenig angegriffene Oktaederfläche verläuft*).«

Der Eintritt der Aetzung beim Gelatiniren der Lösung erklärt sich wohl dadurch, dass bei Ausscheidung der Thonerde als Gallerte Wasser, welches zuvor gebunden war, frei wird und sich mit Alaun, den es den vorhandenen Krystallen entzieht, sättigt.

Dass die Oktaederflächen am stärksten angegriffen werden, spricht dafür, dass diejenigen Flächen, welche am schnellsten wachsen, sich auch am schnellsten auflösen, so dass das raschere Wachsen von Krystallen

*) Die gleiche Wahrnehmung wurde schon von G. Uzielli gemacht. Reale Accademia dei Lincei. 1877: Sulle strie di dissoluzione dell' Allume potassico di Cromo.

nach einer bestimmten Richtung nicht auf stärkere Attraktionskraft in dieser Richtung zurückgeführt werden kann. Vielleicht steht auch die andere Thatsache damit in Beziehung, dass sich beim Auflösen von Krystallen die Kanten und Ecken abrunden und die Form der Kugelform zustrebt, auch wenn durch Bewegung der Lösung der Lösungshof möglichst beseitigt wird.

Man glaubte zuweilen die verschiedene Löslichkeit mit der Verschiedenheit der Härte nach verschiedenen Richtungen in Beziehung setzen zu können, indem man den Lösungsvorgang als einen mechanischen, ein fortdauerndes Abspalten sehr kleiner unsichtbarer Theilchen auffasste und in gewissem Sinne schienen die Thatsachen diese Auffassung zu bestätigen.

Fürst zu Salm-Horstmar (1863) z. B. macht darauf aufmerksam, dass die Flusssäure die Flächen des Quarzes, welche senkrecht zur Axe geschliffen sind, am leichtesten angreife und dass auch diese Flächen beim Abschleifen sich weniger hart zeigen als die anderen. Obschon nun noch wenig Vergleichungen dieser Art vorliegen, so dürfte indess wohl schon aus der Form der alsbald zu besprechenden Aetzfiguren hervorgehen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Härte nicht existirt.

Außer durch Aetzung kugel- oder plattenförmiger Krystalle wird auch ein Urtheil über die verschiedene Löslichkeit nach verschiedenen Richtungen möglich sein, wenn man einen cylindrischen Strahl des Lösungsmittels senkrecht gegen eine ebene Fläche des Krystalls stoßen lässt und die Form der erzeugten Aushöhlung untersucht. Versuche in dieser Richtung hat F. Exner (1874) ausgeführt. Die angewandten Salze waren: Alaun, Steinsalz, chlorsaures Natron, unterschwefelsaures Blei, Nitroprussidnatrium, schwefelsaure Magnesia und rothes Blutlaugensalz.

Eine Fläche des Krystalls wurde horizontal gestellt und auf diese ein Wasserstrahl von $^3/_4$ mm Dicke unter 2—3 m Wasserdruck gerichtet. Es zeigte sich, wie erwartet, dass die Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen eine verschiedene war. So entstanden z. B. bei Alaun auf den Oktaederflächen Sechsecke, deren Seiten abwechselnd von gleicher Länge waren; auf den Dodekaederflächen entstanden ebenfalls Sechsecke mit zwei den Combinationskanten mit drei Oktaderflächen parallelen Seiten von größerer Länge. Auf den Würfelflächen entstanden scharf begrenzte Quadrate, deren Seiten den Würfelkanten parallel waren.

Weniger scharf, doch gleichgeformt waren die Lösungsfiguren auf den Würfelflächen von Steinsalz und chlorsaurem Natron. Das rhomboedrisch krystallisirende unterschwefelsaure Blei gab auf der Basis regelmäßige Sechsecke, auf den Rhomboederflächen Sechsecke mit zwei ein-

ander parallelen längeren Seiten. Nitroprussidnatrium und rothes Blutlaugensalz erhielten auf den Prismenflächen trapezförmige Aushöhlungen, schwefelsaure Magnesia dagegen erhielt scharfe rechteckige Vertiefungen.

Pressung des Krystalls (speziell bei Steinsalz) war auf die Form der Lösungsfiguren ohne Einfluss.

In naher Beziehung zu diesen Exner'schen Lösungsfiguren scheinen die Aetzfiguren zu stehen, die sich ganz von selbst da und dort auf der Oberfläche des Krystalls bilden, auch wenn derselbe ringsum ganz gleichmäßig von Lösung umgeben ist.

b) Aetzfiguren.

Zuerst hatte sich mit der Bildung von Aetzfiguren Brewster (1837) beschäftigt, doch nur indirekt, indem er die durch Reflexion und Brechung des Lichtes an den zahlreichen Facetten der geätzten Flächen entstehenden Lichtfiguren untersuchte, die man beobachtet, wenn man durch eine geätzte Platte nach einem leuchtenden Punkte hindurchsieht oder die Strahlen desselben sich auf der Platte spiegeln lässt. Erst Leydolt (1855) beschäftigte sich näher mit der Form und der Entstehungsweise der Aetzfiguren und nach ihm war es besonders v. Baumhauer (1874 und später), dem wir sehr zahlreiche Arbeiten über diesen Gegenstand verdanken. Zuvor erschienen außerdem hierhergehörige Untersuchungen von v. Kobell (1862) und Haushofer (1865), welche sich speziell mit den Brewster'schen Lichtfiguren beschäftigten. Sehr interessant sind ferner die Untersuchungen Klocke's über die Aetzfiguren der Alaune (1878), welche sich namentlich mit den Entstehungsbedingungen der Figuren beschäftigen, und diejenigen von v. Ebner (1885).

Einige Substanzen, welche sich zur Beobachtung von Aetzfiguren eignen, sind folgende:

1) Gelbes Blutlaugensalz. — Dasselbe gehört dem quadratischen System an, erscheint in tafelförmigen Krystallen und lässt sich auch gut in der Richtung der Tafelebene spalten, so dass man sich leicht zur Beobachtung geeignete Platten verschaffen kann. Auch die kleinen, bei Krystallisation unter dem Mikroskop auftretenden Krystalle lassen beim Wiederauflösen durch Erwärmen die Bildung der Figuren deutlich erkennen. Diese sind quadratische, trichterförmige Vertiefungen, deren Basiskanten den krystallographischen Axen parallel sind. (v. Baumhauer 1870.)

2) Unterschwefelsaures Calcium. — Die durch leichtes Aetzen mit Wasser auf der Basis entstehenden scharf begrenzten, gleichseitig dreiseitigen Figuren entsprechen einem positiven Rhomboeder. Die Kanten der Vertiefungen sind häufig noch durch das zugehörige negative Rhom-

boeder abgestumpft und bei längerem Aetzen können die Abstumpfungsflächen so ausgedehnt werden, dass schließlich regelmäßig sechsseitig pyramidale Vertiefungen entstehen. (v. Baumhauer 1870.)

3) Unterschwefelsaures Strontium. — Die Aetzfiguren gleichen ganz denen des vorigen Salzes, sind aber (ebenso wie der Habitus der Krystalle) weniger vollkommen ausgebildet. (v. Baumhauer 1870.)

4) Albit. — Beim Aetzen mit einem heißen Gemisch von Flussspath und Schwefelsäure während einiger Sekunden erscheinen auf der Basis fünfseitige Vertiefungen. Da, wo die Krystallflächen kleine Unebenheiten zeigen, erscheinen auch die Aetzfiguren entsprechend verzerrt. (v. Baumhauer 1876.)

5) Flussspath. — Auf den Würfelflächen erscheinen beim Aetzen mit Schwefelsäure quadratische Eindrücke, deren Kanten parallel den Diagonalen der Flächen sind. Auf den durch Spaltung erhaltenen Oktaederflächen erscheinen deutliche, gleichseitig dreiseitige Figuren, deren Seiten den Combinationskanten von Würfel und Oktaeder parallel laufen. (Wyrouboff 1869 und v. Baumhauer 1876.)

Von besonderer Wichtigkeit sind die Aetzfiguren bei hemiedrischen und tetartoedrischen Krystallen, da sie in diesem Falle eine unsymmetrische Lage haben, so dass selbst in Fällen, wo die Hemiedrie sich in keiner Weise durch die Form offenbart, die Beschaffenheit der Aetzfiguren dieselbe deutlich erkennen lässt. Einige Beispiele sind:

1) Chlorsaures Natron. — Die Aetzfiguren sind gleichseitige Dreiecke, deren Seiten den Combinationskanten des Tetraeders mit dem rechten respektive linken Pyritoeder $\frac{\infty O2}{2}$ parallel gehen. Man kann hiernach sehr leicht rechte und linke (rechts- und linksdrehende) Tetraeder unterscheiden, zumal die Figuren schon beim Herausnehmen der Krystalle aus der Mutterlauge und Abtrocknen mit weichem Fließpapier entstehen. (v. Baumhauer 1876.)

2) Salpetersaures Baryum, Strontium und Blei. — Beim ersten Salze beobachtete schon v. Baumhauer (1877) das Auftreten von Aetzfiguren, von welchen er vermuthete, dass sie sich auf einen Viertelflächner des Hexakisoktaeders zurückführen ließen. Wulff (1880), der auch die beiden analog zusammengesetzten Salze untersuchte, gelangte zu folgendem Ergebnis:

»Die Aetzfiguren aller drei untersuchten Nitrate erscheinen als Dreiecke, die um einen gewissen Werth gegen die Lage derjenigen des Alauns gedreht sind und zwar sind dieselben auf den Tetraedern von entgegengesetztem Vorzeichen auf den positiven Tetraederflächen links, d. i. dem Zeiger der Uhr entgegengesetzt gedreht, auf den Flächen des negativen Tetraeders dagegen rechts gedreht. Beim Barytsalz verhalten sich die

beiden Modifikationen mit rechten und linken Tetartoedern entgegengesetzt. Bei Individuen mit rechten Tetartoedern waren die Dreiecke der Aetzfiguren auf den Flächen des positiven Tetraeders nach links gedreht und auf den Flächen des negativen Tetraeders nach rechts, bei Krystallen mit linken Tetartoedern waren die Dreiecke auf dem positiven Tetraeder rechts gedreht, auf dem negativen links. Der Vergleich mit Bleinitrat lehrt, dass sich dieses wie diejenige Modifikation des Barytsalzes verhält, welche gleiche Tetartoeder hat.« Strontiansalpeter verhält sich ebenso wie das Bleisalz.

3) Sylvin. — Bereits Groth*) hatte der Isomorphie der Kalium- und Ammoniumsalze halber vermuthet, dass auch Sylvin gyroedrisch-hemiedrisch sein müsse, doch war dies an den beobachteten Krystallflächen nicht zu erkennen. Durch Beobachtung der Aetzfiguren gelang es indess Brauns (1886) in Marburg diese Vermuthung in einfacher Weise zu bestätigen.

»Krystalle von Sylvin hatten sich durch längeres Liegen in den feuchten Räumen des hiesigen mineralogischen Instituts auf den Flächen des Würfels mit zahlreichen, bis zu 2 mm großen Aetzfiguren bedeckt, die wegen ihrer auffallend unsymmetrischen Lage meine Aufmerksamkeit auf sich zogen. Dieselben hatten ebenso wie die des Steinsalzes die Gestalt einer vierseitigen Pyramide, die Kanten aber, die sie mit der Würfelfläche, auf der sie lagen, bildeten, waren den Würfelkanten nicht parallel, sondern schlossen mit diesen einen Winkel von 16—18° ein. Wenn man einen Würfel von Sylvin vor sich hinstellt und vergleicht die Lage dieser Aetzfiguren mit denen des Steinsalzes, so scheinen die des Sylvin nach rechts gedreht; man müsste sie nach links um 16—18° drehen, wenn sie mit denen des Steinsalzes in der Lage übereinstimmen sollten. In dieser Lage sind die durch Einwirkung der feuchten Luft entstandenen Aetzfiguren immer gleich, niemals wurde eine von entgegengesetzter Lage beobachtet.«

Eine nähere Untersuchung ergab, dass die am häufigsten auftretenden Aetzfiguren dem Gyroeder $\frac{9O3}{2} r \cdot \gamma$ (931) entsprechen. Aehnliche Aetzfiguren beobachtete Brauns auch bei langsamer Aetzung von Mischkrystallen von Bromkalium und Jodkalium. Auch Ben-Saude (1883) hatte bei Mischkrystallen von Chlornatrium und Chlorkalium entsprechend schief gestreifte Aetzfiguren beobachtet.

4) Schwefelsaures Nickel, quadratische Modifikation. — Nach den Beobachtungen von Blasius (1885) bilden sich sehr schöne Aetzfiguren beim Aetzen dieses Salzes mit Alkohol. Auf der Basis ent-

*) Physikalische Krystallographie, 2. Aufl. p. 295.

stehen quadratische Figuren, deren Seiten (Fig. 270) den Combinationskanten mit der Pyramide zweiter Ordnung parallel laufen. Unter Umständen treten außer den Pyramidenflächen, welche die Aetzfiguren bilden, im Innern derselben noch weitere Krystallflächen auf, wie Fig. 270 bei α zeigt. Von besonderem Interesse ist aber die Bildung der Figuren auf den Pyramidenflächen.

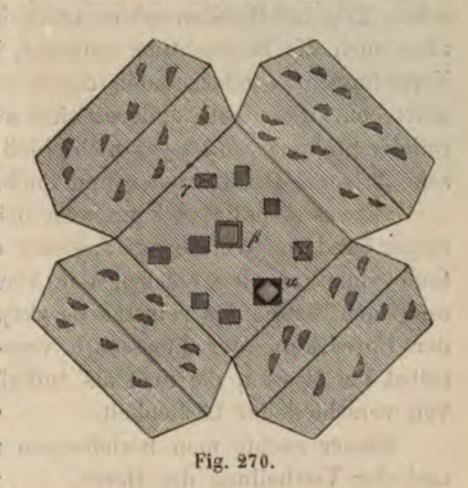


Fig. 270.

»Auf der primären Pyramide erhält man durch Aetzung mit Wasser recht gute Figuren, wenn man die Dauer der Einwirkung sehr beschränkt, etwa indem man die Krystallfläche schnell über ein Löschblatt, das an einer Stelle feucht ist, wegzieht. Die Figuren sind Trapeze mit zwei parallelen und zwei gegen diese gleich geneigten, aber nicht parallelen Seiten. Die unter sich parallelen Seiten laufen der Basis, die andern, soweit man unterscheiden kann, den Polkanten der primären Pyramide parallel, und die Figur liegt mit der längeren der beiden parallelen Seiten der Basis zugewendet.

»Sehr überraschend waren die Figuren, die man durch Aetzung mit Alkohol an der primären Pyramide erhält. Auch sie sind abhängig von der Stärke des Alkohols und der Temperatur. Je schärfer und je besser diese Figuren gerathen, um so unsymmetrischer sind sie und zwar nicht nur einzelne Aetzfiguren, sondern oft hunderte, alle nach demselben Gesetz.« (In Fig. 270 sind die Pyramidenflächen in die Basisebene gedreht.)

Die Hemiedrie kann, wie eine nähere Betrachtung lehrt, nur die trapezoedrische sein. Auffallend ist dabei, dass, obschon diese enantiomorphe Formen liefert, in diesem Falle doch keine Drehung der Polarisationsebene beobachtet wird, obschon solche bei enantiomorphen Formen regelmäßig eintritt.

Früher suchte man die Aetzfiguren durch verschiedene Löslichkeit*) zu erklären und glaubte, dass die Löslichkeit der verschiedenen Flächen in Beziehung stehe zur Härte derselben. Leydolt (1852) z. B. faßt seine Erfahrungen in folgender Weise zusammen: »Wenn man einen Würfel von Steinsalz mit ganz ebenen Flächen an einem nicht ganz trockenen Orte aufbewahrt, so erleiden die Flächen sehr merkwürdige Veränderungen. Die Einwirkungen der feuchten Luft des verflossenen

*) Anstatt Lösungsgeschwindigkeit.

Sommers auf die Steinsalze in den Sammlungen geben genug Stoff zu diesen Betrachtungen. Bekanntlich entstehen gewöhnlich in den ebenen Seitenflächen dieser Würfel vierflächige Vertiefungen in großer Anzahl, und die Kanten verändern sich derart, dass die Flächen des hexaedrischen Trigonal-Ikositetraeders erscheinen. Bei vielen Stücken habe ich aber auch die Beobachtung gemacht, dass nicht nur solche regelmäßige Vertiefungen, sondern auch durch theilweise Auflösung Erhabenheiten entstehen, die nichts anderes sind als Krystalle des Steinsalzes in paralleler Stellung, und zwar nicht bloß Hexaeder, sondern auch hexaedrische Trigonal-Ikositetraeder und andere Gestalten.

»Etwas Aehnliches kann man beim Eise beobachten, wenn ein geringer Grad von Wärme auf dasselbe einwirkt. Eine gleiche Erscheinung findet man an den Flächen der Alaunkrystalle in feuchter Atmosphäre und auch Platten des reinsten Bergkrystalles wurden nach lange dauernder Einwirkung der Flusssäure verschieden angegriffen. Es sind also selbst bei Massen, die man als Individuen betrachten muss, die Theile von verschiedener Löslichkeit.«

Ferner suchte man Beziehungen zwischen der Form der Aetzfiguren und der Vertheilung der Härte.

Schon Baumhauer (1872) gelangte aber durch seine Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass eine solche nicht existire. »Dies führt zu dem berechtigten Schlusse, dass die Krystallflächen resp. die Masse der Krystalle, gegen corrodirende Mittel sich anders verhalten, als gegen Spaltung — dass also in chemischer Hinsicht eine andere Cohäsion, wenn ich so sagen darf, existirt oder doch existiren kann, als in physikalischer.«

Zu gleichem Schlusse führen auch die Beobachtungen von O. Meyer (1883). Derselbe ätzte einen kugelförmig geschliffenen Kalkspathkrystall mit Essigsäure und fand dabei folgende Figuren: entsprechend 1) den Endflächen, zwei große Dreiecke, 2) dem Rhomboeder, Fünfecke, 3) dem Gegenrhomboeder, Rechtecke, 4) einem spitzen Rhomboeder kleinere Dreiecke, 5) den Säulen, spitze Parallelogramme.

V. v. Ebner (1884) schließt aus seinen Beobachtungen, dass dem Kalkspath gewisse Lösungsflächen zukommen, von denen er die Flächen $-2R$ als primäre, andere, welche man sich durch Drehung einer Fläche des Rhomboeders $-2R$ um die Polkante entstanden denken kann, insbesondere die Deuteropyramide $\frac{3}{4}P2$ als sekundäre bezeichnet. Diese Lösungsflächen sollen für die chemische Lösung des Kalkspaths ähnliche Bedeutung besitzen, wie die Spaltungsflächen für die mechanische Trennung und durch Combination die verschiedenen Aetzeindrücke hervorbringen. Später (1885) untersuchte er namentlich die Abhängigkeit der Form der Aetzfiguren von der Geschwindigkeit der Einwirkung des Lö-

sungsmittels, der Concentration, Temperatur und anderer bei der Bildung der Figuren maßgebenden Faktoren, bezüglich deren auf das reichhaltige Original verwiesen werden muss. (Sitzb. d. Wien. Ak. 1885. **91**, 760.)

Möglicherweise sind bei der Entstehung der Aetzfiguren zwei Faktoren von wesentlichem Einfluss, nämlich die Contaktbewegung der Flüssigkeit an der Oberfläche des Krystalls während des Lösungsprocesses und die Strukturanomalien des Krystalls, die durch Ueberwachsen gekrümmter Stellen u. s. w. entstanden sein können, in ähnlicher Weise wie dies im vorigen Kapitel beschrieben wurde und die, namentlich bei größeren Krystallen, fast nie fehlen.

Was die Contaktbewegung der Flüssigkeit betrifft, so sind die Bedingungen zur Entstehung derselben in noch höherem Grade vorhanden, als beim Wachsthum eines Krystalls. Es kann recht wohl der Fall eintreten, dass an einer Stelle, etwa durch eine Strömung in der Flüssigkeit, der Lösungshof des Krystalls durchbrochen, d. h. die den Krystall schützende Hülle von nahezu gesättigter Lösung entfernt wird und derselbe in Contakt kommt mit dem noch fast reinen Lösungsmittel. Eine solche Durchbrechung ist allerdings nur für einen Moment möglich, denn mit der der Contaktbewegung eigenthümlichen äußerst rapiden Geschwindigkeit wird sich die gesättigte Lösung in der Nähe über der Krystalloberfläche ausbreiten und die entblößte Stelle wieder bedecken. Unter geeigneten Bedingungen wird auch die Bewegung wie früher beschrieben, wenigstens für einige Zeit, stationär werden können, es wird dann ein feines Flüssigkeitsströmchen gegen die betreffende Stelle der Krystalloberfläche sich richten und hier eine mikroskopisch kleine regelmäßig geformte Vertiefung erzeugen, wie die größeren Flüssigkeitsstrahlen bei den Versuchen von F. Exner (S. 487). Ebensogut können sich auch an zahlreichen Stellen der Krystalloberfläche derartige Wirbelbewegungen einstellen und da und dort wird man deshalb die Auflösung weit rascher und in regelmäßigen Eindrücken fortschreiten sehen als an andern Stellen, d. h. die Oberfläche wird sich mit Aetzfiguren bedecken. Diese Figuren werden da auftreten, wo sich die Axen der Wirbelringe befinden und die Wirbel werden sich da bilden, wo die Auflösung rascher fortschreiten kann und somit ergiebigere Bildung von gesättigter Lösung möglich ist, als an andern Stellen. (O. L. 1885.)

Bereits früher wurde bemerkt, dass trichitische Bildungen eine geringere Wachsthumsgeschwindigkeit besitzen als normale Krystalle und vermuthlich verhalten sie sich auch anomal bezüglich der Auflösung.

Einige Beobachtungen, die ich bei Bromblei machte, scheinen in der That diese Erwartung zu bestätigen und damit eine Erklärung zu geben, in wiefern an einzelnen Punkten einer Krystalloberfläche die Lösungsgeschwindigkeit eine andere sein kann, als an andern.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Blei mit Bromkalium versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der aus drei Arten von Krystallen besteht, von denen jeweils die später entstandenen die früher gebildeten aufzehren, so dass nach einiger Zeit nur noch die zuletzt aufgetretene Art vorhanden ist.

Die zuerst auftretende Krystallisation besteht aus ungemein kleinen Sphärokrystallen, die sich dicht an die Glasfläche des Objektträgers ansetzen und bei 100facher Vergrößerung nur als feine bräunliche Trübung erscheinen, nach Art der Hauchfiguren jede Inhomogenität der Glasoberfläche zum Ausdruck bringend. Die folgende Krystallisation, welche die ebenbeschriebene schon auf ziemlich beträchtliche Entfernung aufzehrt, erscheint in Form langer, schief abgeschnittener Nadeln, die letzte endlich in Gestalt schmaler sechseckiger Tafeln. Wird eine der Nadeln an einem Punkte stark gedrückt, so erscheint dort in der Regel alsbald die stabile Form und in Kurzem ist der ganze Krystall von dieser Stelle aus umgewandelt. Wächst ein stabiler Krystall in einiger Entfernung von dem labilen, so macht sich seine Wirkung wie bei anderen derartigen Fällen dahin geltend, dass er die zugewandten Stellen des labilen Krystalls anfrisst. Man sieht letzteren also langsam immer kleiner werden und schließlich verschwinden, während der stabile Krystall sich allmählich vergrößert.

Sehr merkwürdig ist nun die Art, wie diese Auflösung fortschreitet. Während in den meisten Fällen ein sich derart auflösender Krystall gekrümmte Flächen annimmt und eine kugelige oder ellipsoidische Aushöhlung erhält, in anderen Fällen Aetzfiguren entstehen, so bleiben hier während der Auflösung sehr feine Haare oder dünne Lamellen stehen, so wie sie sonst beim Wachsen von Krystallen beobachtet und als Trichiten bezeichnet werden. (Fig. 272.)

Man kann leicht nachweisen, dass diese bei der Auflösung entstandenen Trichiten identisch sind mit den beim Wachsthum der Krystalle entstandenen. Bildet sich nämlich ein neuer Krystall, so sieht man zuerst eine haarförmige Nadel oder Lamelle a (Fig. 271) entstehen, längs dieser schiebt sich dann eine parallele Lamelle b fort, wobei der Zwischenraum zwischen beiden sich mit Krystallsubstanz ausfüllt, eine concave Fläche bildend, ähnlich wie wenn ein Capillarrohr eine benetzende Flüssigkeit einsaugt. Später erscheint eine dritte Lamelle c, eine vierte d u. s. w. Zuletzt, wenn das Wachsthum sich verlangsamt, schließt sich die so entstandene gezackte Endfläche des Ganzen zu einer ebenen Fläche. Gerade umgekehrt erfolgt nun die Auflösung. Hatte der Krystall ursprünglich die Form Fig. 271 und erfolgte die Auflösung von der Endfläche aus, so

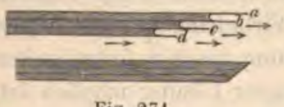


Fig. 271.

bleiben zunächst die Lamellen *a*, *b*, *c*, *d* . . . stehen, während die Füllsubstanz der Zwischenräume sich auflöst und convex begrenzt erscheint. Aehnlich, wenn ein stabiler Krystall *A* sich einem labilen *B* von der Seite nähert. Zuletzt verschwinden auch die Haare, wie dies die Figur 272 andeutet. Da nicht anzunehmen ist, dass die Trichiten ihrer Masse nach anders zusammengesetzt seien als die Füllsubstanz, so lässt sich die Erscheinung vielleicht erklären durch eine äußerst dünne oberflächliche Oxydation derselben, welche erfolgte, ehe die Füllsubstanz sich anlagerte, es dürfte aber kaum möglich sein, eine solche wirklich nachzuweisen. (O. L. 1887.)



Fig. 272.

Abgesehen von dieser Beobachtung spricht dafür, dass die Aetzfiguren durch Störungen der Krystallstruktur bedingt sind, vor allem die durchaus regellose Vertheilung derselben auf der Oberfläche des Krystalls.

Klocke bemerkt speziell bezüglich der Aetzfiguren der Alaune (1878):

»Von dem ganz vereinzelten Auftreten einiger weniger bis zu gänzlicher Bedeckung der Flächen mit aneinander stoßenden Figuren sind alle Fälle vertreten. An einem und demselben Krystall sind auch die gleichnamigen Flächen durchaus nicht in gleichem Maße mit den Aetzfiguren bedeckt. Einige Flächen können damit übersäet sein, während die Figuren auf den gleichen benachbarten Flächen nur ganz spärlich vorkommen oder selbst hier und da ganz fehlen.«

Höchst auffällig ist besonders die letztere Thatsache, die schon in manchen Fällen, namentlich beim Kalkspath, beobachtet wurde. So schreibt Baumhauer (1869):

»Wenn man eine glatte Spaltungsfläche eines Kalkspathrhomboeders mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure schwach anätzt, was in einigen Sekunden geschehen ist, so bilden sich auf derselben kleine dreiseitige Vertiefungen, welche gegen die Rhomboederecken eine bestimmte Lage haben. Sie sind in Fig. 273 vergrößert abgebildet. Die Spitze der gleichschenkligen Dreiecke ist nach dem stumpfen Winkel gekehrt, welcher in die Scheitelecke ausläuft. Die Seiten der vertieften Dreiecke sind etwas nach außen gekrümmt. Gewöhnlich erweitern sich diese Vertiefungen bei fortgesetztem Aetzen, jedoch so, dass die Fläche verhältnismäßig glatt bleibt. Seltener entsteht an einzelnen Stellen eine andere, mit der Krystallform in engem Zusammenhang stehende Struktur

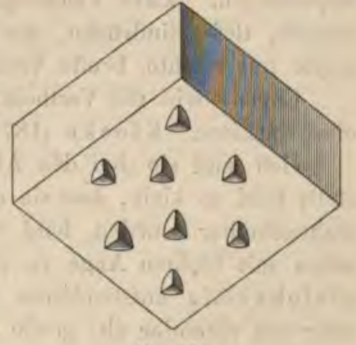


Fig. 273.

der Flächen. Die Fläche besteht dann aus lauter kleinen übereinander geschobenen Rhomboedern, die ihre Scheitelecke dem Beschauer zukehren. Man sieht an einer solchen Fläche unter dem Mikroskop, wie das ganze Rhomboeder aus kleinen Individuen derselben Form aufgebaut ist.

»Ich bin im Besitze eines sehr merkwürdigen Doppelspathes (von unbekanntem Fundort), welcher sich dadurch auszeichnet, dass nach dem Aetzen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ein paralleles Flächenpaar die zuerst erwähnte Struktur mit dreieckigen Vertiefungen, die beiden übrigen hingegen die zweite Struktur zeigen. Man sieht deutlich, dass ein charakteristischer und bleibender Unterschied nach den verschiedenen Richtungen in Bezug auf die Einwirkung der Säure stattfindet. Ich habe diese Erscheinung nur an dem einen Krystall beobachten können, indem andere scheinbar gleiche Krystalle wohl zuweilen beide Arten von Aetzfiguren auf einer Fläche (welcher dann aber die parallele durchaus nicht entsprach) zeigten, nie aber eine so durchgreifende und an jedem abgespaltenen Stücke sich deutlich wiederholende Differenz der verschiedenen Richtungen erkennen ließen. Man hat also hier ein Beispiel, dass nicht in jedem Kalkspathrhomboeder die drei Richtungen chemisch und physikalisch identisch sind. Der betreffende Kalkspath zeigte deutliche rhomboedrische Zwillingslinien nach der einen ausgezeichneten Richtung . . . . , indess ist es zweifelhaft, ob dies von Einfluss sei, da andere Stücke, welche zum Theil noch stärker von solchen Zwillingsflächen durchsetzt waren, gegen Aetzmittel sich ganz anders verhielten.«

Bei Versuchen, die ich selbst früher gelegentlich im mineralogischen Institut in Straßburg auf Veranlassung von Prof. Groth an Krystallen mit künstlichen Zwillingslamellen ausführte, fand ich ganz ähnliche Erscheinungen. Zwei Flächenpaare der geätzten Rhomboeder erhielten scharfe, tiefe Eindrücke, das dritte dagegen blieb fast ganz glatt und zeigte nur seichte, breite Vertiefungen.

Ebenso wie die Vertheilung der Aetzfiguren, ist auch deren Größe eine regellose. Klocke (1878) schreibt hierüber:

»Ich fand sie (bei den Alaunen) ohne Einfluss der Größe des Krystalls bald so klein, dass sie erst bei 300facher Vergrößerung überhaupt wahrnehmbar wurden, bald so groß, dass sie mit der Lupe, zuweilen schon mit bloßem Auge zu sehen waren. Auch die Abmessungen der gleichzeitig entstandenen Aetzfiguren derselben Fläche weichen oft sehr von einander ab; große und kleine liegen nebeneinander, zuweilen aber sind ganze Strecken einer Fläche mit Aetzfiguren gleicher Größe bedeckt. In einzelnen Fällen bemerkt man auf den Flächen großer Aetzfiguren mit der Lupe feine Löcher, welche sich unter dem Mikroskop

bei schiefer Beleuchtung als sehr kleine Aetzfiguren auflösen und den großen vollkommen gleichen, in deren Flächen sie eingeätzt sind.«

Dass der Ort, wo eine Aetzfigur entsteht, von einer Störung in der Struktur des Krystalls abhängt, die sich mehr oder weniger tief ins Innere des Krystalls hinein erstreckt, die also beim Wachsen des Krystalls immer an derselben Stelle der Fläche aufgetreten sein muss, zeigt die weitere Beobachtung, dass sich der Ort der Aetzfiguren bei fortschreitender Auflösung nicht ändert, ja nicht einmal die Größe derselben oder der Grad der Vertiefung. Klocke machte hierüber folgende Beobachtungen:

»Bei andauernder mikroskopischer Beobachtung von Alaunkrystallen, die in reines Wasser eingelegt wurden, zeigte sich, »dass die im Moment des Eintauchens entstehenden Aetzfiguren sich nur während einer begrenzten Zeit erhalten und dann verschwinden, ohne dass dann noch neue gebildet werden. (Die Krystalle maßen 1—2 mm und befanden sich in Uhrgläsern mit 2—5 ccm Wasser.) Im Augenblick des Einlegens bedecken sich die Flächen über und über mit Aetzfiguren, aber nach einigen Minuten pflegen schon weniger vorhanden zu sein, dann verschwinden im Verlauf der ersten Viertel- oder halben Stunde sämmtliche Aetzfiguren in der Nähe der nun schon zugerundeten Kanten, in der Mitte der Flächen halten sie sich noch, aber nehmen an Zahl fortwährend ab, und am Kalialaun nach 1—2 Stunden, an leichter löslichen Alaunarten, z. B. Ammoniak-Eisenalaun, noch viel rascher, findet man keine einzige Aetzfigur mehr an dem ganzen Krystall, dessen übrige Auflösung dann ohne Bildung von Aetzfiguren sich vollzieht.

»Auch nach dem Herausnehmen und Abtrocknen solcher zugerundeter Krystalle gelang es mir mit keinem Verfahren mehr, nun noch einmal Aetzfiguren auf ihnen hervorzurufen.«

Da wir früher gesehen haben, dass die Störungen in der Struktur eines Krystalls mit zunehmender Größe desselben immer häufiger werden und von manchen Substanzen einigermaßen regelmäßige große Krystalle überhaupt nicht zu erhalten sind, würde gerade dieser Umstand für einen Zusammenhang zwischen Aetzfiguren und Strukturstörungen sprechen*).

Klocke bemerkt weiter: .... »Es hätte natürlich geschienen, wenn die im ersten Augenblick entstandenen kleinen Aetzfiguren bei fortgesetzter Einwirkung des Lösungsmittels sich vergrößert hätten oder schließlich gerundet und verwaschen geworden wären, da doch die Aetzfiguren als Vertiefungen dem Lösungsmittel einen erleichterten Angriffs-

*) Auffallend bleibt allerdings, dass künstlich deformirte Krystalle derartige Anomalien nicht zeigen. Doch liegen hierüber keine eingehenden Versuche vor.

punkt darbieten mussten. Bei andauernder mikroskopischer Beobachtung von Krystallen, die sich in verdünnter Lösung befinden, fällt aber die, keinerlei Veränderung erleidende Größe der Aetzfiguren sogleich auf, und durch wiederholte Messung der Seitenlängen von Aetzfiguren mit einem Glasmikrometer bei verschiedenen Vergrößerungen überzeugte ich mich, dass in der That diese Lösungen, so lange die Figur überhaupt sichtbar war, unverändert blieben. Der in einem Uhrglase in stark verdünnter Lösung befindliche Krystall wurde so eingestellt, dass der Mittelpunkt einer Aetzfigur mit einem Haupttheilstrich des Mikrometers zusammenfiel und nun diejenigen Theilstriche bemerkt, an denen die Ecken der Figur lagen. Auf diese Weise hätte eine Verrückung der Eckpunkte der Beobachtung nicht entgehen können.

»Aber nicht nur die Ausdehnung jeder Aetzfigur bleibt trotz fortdauernder Auflösung des Krystalls dieselbe, auch der Grad der Vertiefung ist constant, so dass nicht etwa anfangs flachere Figuren in der Folge steilere Neigung nach Innen erlangen oder umgekehrt.«

So ergaben z. B. die Messungen des Winkels einer Aetzfigurenfläche zur Oktaederfläche bei einem Krystall von Kalialaun:

nach dem ersten,	zweiten,	dritten,	vierten Eintauchen
4° 20′	4° 32′	4° 8′	4° 17′.

Man könnte vermuthen, dass die Flächen, welche die Aetzfiguren bilden, bestimmte Krystallflächen seien; die Beobachtungen ergeben indess zu große Schwankungen der Winkel, als dass diese Annahme zulässig wäre. So fand z. B. Klocke bei Messung der Aetzfiguren auf den Oktaederflächen von Alaun folgende Werthe:

3° 47′	4° 2′	4° 44′	5° 11′	5° 41′	6° 33′	7° 16′	7° 58′	8° 19′
$\frac{8}{7}O$	$\frac{7}{6}O$	$\frac{6}{5}O$	$\frac{11}{9}O$	$\frac{5}{4}O$	$\frac{9}{7}O$	$\frac{4}{3}O$	$\frac{11}{8}O$	$\frac{7}{5}O$

Die in der zweiten Zeile stehenden Zeichen bedeuten die dem gemessenen Winkel am besten entsprechende krystallographische Bezeichnung der betreffenden Fläche. Man sieht, dass die Abweichungen viel zu groß sind, um dieselben auf eine Form, welche ein Triakisoktaeder sein müsste, reduciren zu können. Die Aetzfiguren auf den Würfelflächen zeigten außerdem Flächen, die überhaupt nicht einem Triakisoktaeder, sondern Ikositetraedern angehören, und zwar schwanken die Zahlen in ähnlicher Weise zwischen $30O30$ und $15O15$ (die beobachteten Winkel zwischen 2° 40′ und 5° 25′).

Während die Aetzfiguren auf den Oktaederflächen selbst nach fünfmaligem Eintauchen noch in anfänglicher Schärfe vorhanden waren, waren übrigens die auf den Würfelflächen schon nach dem zweiten Eintauchen verschwunden.

Die Differenzen der Winkel für gleichgelegene Aetzfigurenflächen auf derselben Krystallfläche sind nur sehr gering, dagegen differiren die

Messungen verschieden orientirter Aetzfigurenflächen schon merklich. So ergaben z. B. die Messungen auf ein und derselben (Oktaeder-)Fläche eines Alaunkrystalls für die erste, zweite, dritte Aetzfigurenfläche:

7° 39′, 7° 58′, 8° 11′.

Ebenso differiren die Mittelwerthe für die verschiedenen zusammengehörigen Flächen desselben Krystalls, z. B. fand sich für die

erste,	zweite,	dritte,	vierte,	fünfte,	sechste Oktaederfläche:
5° 1′	4° 47′	4° 2′	4° 55′	4° 44′	4° 22′.

Immerhin sind diese Differenzen verhältnismäßig klein gegen diejenigen, die bei verschiedenen unter verschiedenen Umständen gewachsenen Krystallen erhalten wurden. Schon Sohncke (1875) vermuthete übrigens nach seinen Messungen der Aetzfiguren des Steinsalzes, dass die Aetzfiguren am Steinsalz gar nicht auf einen bestimmten Pyramidenwürfel bezogen werden können.

Blasius (1885) glaubt, dass bei der Entstehung der Aetzfiguren ebenso wie bei der Entstehung von Krystallskeletten die Bildung eines Hofes um die Krystalle in Betracht gezogen werden müsse. »Gesetzt, die Oktaederflächen spielten am Alaun eine ähnliche Rolle als Aetzflächen, wie bei der Form der Krystalle, so würden auf dem Würfel z. B. quadratische Vertiefungen entstehen, deren Umriss den Combinationskanten mit dem Oktaeder parallel liefe. Gleich nach dem Entstehen einer kleinen Figur würde die Flüssigkeit in der Mitte der Vertiefung stärker gesättigt sein als am Rande, wo in Folge dessen eine stärkere Auflösung stattfände. Nach dieser Annahme würde die Vertiefung sehr viel flacher sein, als man nach den eigentlich in Betracht kommenden Flächen vermuthen sollte. Es wäre möglich, dass ein solcher Vorgang an der merkwürdigen Erscheinung schuld wäre, dass auf vielen Flächen jedesmal nur die vicinalen Flächen der geätzten Flächen zum Vorschein kommen.«

Klocke machte schon früher (1878) ebenfalls darauf aufmerksam, dass man derartige Strömungen bei der Erklärung beiziehen kann, glaubt übrigens nicht, dass sie dazu ausreichen werden.

Wenn, wie oben dargelegt, Contaktbewegungen bei Entstehung der Aetzfiguren mit im Spiele sind, so wird die Diffusionsströmung in der That nur in geringem Maße in Betracht kommen, weil eben die Geschwindigkeit der Contaktbewegung viel zu groß ist, um erhebliche Concentrationsdifferenzen in der Nähe des Krystalls zuzulassen. Für den Einfluss solcher Contaktbewegung spricht weiterhin die Schnelligkeit der Entstehung der Aetzfiguren.

Klocke (1878) schreibt hierüber: »Befeuchtet man z. B. ein aufgespanntes Leder mit einem einzigen Tropfen Wasser oder verdünnter Alaunlösung, setzt den Krystall (wie v. Kobell angiebt) auf das trockne

Leder und fährt mit einem raschen Strich durch die kleine feuchte Stelle wieder ins Trockne, so genügt diese unglaublich kurze Zeit der Berührung des Krystalls mit dieser so geringen Menge Flüssigkeit, um die schönsten und schärfsten Aetzfiguren hervorzurufen, die sich durch Wiederholung des Verfahrens nicht merklich ändern. Ebenso momentan ist die Bildung bei dem andern Extrem der Darstellung, bei möglichst verlangsamter und abgeschwächter Einwirkung des Lösungsmittels.«

Mit einer plötzlichen Aenderung der Contaktbewegung steht vielleicht die plötzliche Aenderung der Aetzfiguren in Zusammenhang, welche Klocke bei allmählicher Ersetzung des Wassers durch Salpetersäure beobachtete.

»Sehr verdünnte Salpetersäure gab die reinen (dreiseitigen) Wasserfiguren. Es wurde nun tropfenweise concentrirte Salpetersäure zugesetzt, der Krystall jedesmal einen Augenblick eingetaucht, abgetrocknet und mikroskopisch untersucht. Anfänglich zeigten sich trotz zunehmender Stärke der Säure ausschließlich Wasserfiguren, dann aber wurde eine Grenze der Concentration erreicht, bei welcher ein weiterer zugesetzter Tropfen Säure (zu ca. 5 ccm Flüssigkeit) ausschließlich (sechsseitige) Säurefiguren erzeugte. Auch nicht eine einzige Wasserfigur war nun mehr zu finden. Das gleiche Verhalten der Krystalle ergab sich bei Anwendung von Salzsäure. Ich ging hier von der rauchenden Säure aus (welche die Flächen nur rauh macht, ohne Aetzfiguren zu erzeugen) und fand durch allmähliche Verdünnung mit Wasser ebenfalls eine scharfe Grenze der Concentration, welche die ausschließliche Entstehung von Wasser- und Säurefiguren trennt.«

Auf verschiedenartige Gestaltung der Contaktbewegung (verschiedene Lage der Wirbelaxe) kommt vielleicht auch die von Baumhauer (1870) entdeckte Eigenthümlichkeit hinaus, dass auf derselben Fläche (speziell bei Kalkspath) unter denselben Umständen sich verschieden geformte Aetzfiguren ausbilden können. Auf der Basis eines Kalkspathkrystalles entstehen nämlich kleine, regelmäßig-dreiseitige Vertiefungen, so gelegen, dass die Kanten von oben betrachtet gegen die Kanten der Scheitelecke des Rhomboeders um 60° verdreht erscheinen. Außer diesen bilden sich indess noch anders geformte, bei welchen zwei Flächen wegen geringerer Neigung gegen die Oberfläche größer erscheinen als die dritte. Bei näherer Betrachtung


Fig. 274.

findet man, dass die Vertiefungen in dieser Gestalt nicht alle dieselbe relative Lage besitzen, sondern dass sich drei Richtungen unterscheiden lassen. Die Vertiefungen sind nämlich so vertheilt, dass ihre unter dem Mikroskop kleiner und dunkler aussehenden Flächen entweder parallel liegen oder einen Winkel von 60° oder 120° mit einander bilden und zwar so, dass die dunklern Flächen einer Kante des Spaltungsrhomboeders zugewandt sind. (Fig. 274.)

Man könnte diese verschiedenen Formen in der Weise entstanden denken, dass bei den länglichen Figuren die Flüssigkeit um eine der Krystallfläche parallele Axe rotirt und zwar in der Richtung der größten Ausdehnung der Dreiecke, bei den regelmäßigen dagegen einen Wirbelring bildet, dessen Axe zur Fläche senkrecht steht.

7. Niederschläge.

a) Physikalische Niederschläge.

Hat man in einer Flüssigkeit eine feste Substanz in so großer Menge als überhaupt möglich d. h. bis zur Sättigung aufgelöst und versetzt nun diese Lösung mit einer anderen Flüssigkeit, welche damit unbeschränkt mischbar ist, so kann die neu entstehende Flüssigkeit entweder die Fähigkeit besitzen, abermals eine gewisse Quantität der festen Substanz aufzulösen, sie wird dann untersättigt genannt, oder sie vermag einen eingebrachten Krystall zum Fortwachsen zu veranlassen, sie ist übersättigt geworden, und in seltenen Fällen mag es auch vorkommen, dass der Sättigungsgrad sich nicht geändert hat, dass sie also sich gegen den festen Körper ganz indifferent verhält.

Von besonderem Interesse ist der Fall der Bildung einer übersättigten Lösung, welche gewissermaßen einen labilen Zustand darstellt, ähnlich wie solche früher bei überkühlten oder überhitzten enantiotropen Modifikationen besprochen wurden. Damals hatten wir gesehen, dass ein solcher Zustand unter Umständen von selbst verschwindet, indem aus unbekannten Gründen plötzlich an diesem oder jenem Punkte in der labilen Masse die stabile Modifikation auftritt und natürlich nun weiter wächst, bis alle labile Substanz aufgezehrt ist. Ganz Analoges zeigen die übersättigten Lösungen. Ganz von selbst bilden sich in den meisten Fällen da und dort in der Flüssigkeit Kryställchen der aufgelösten Substanz und diese wachsen nun so lange weiter, bis die Lösung gerade eben noch gesättigt ist, d. h. Krystalle nicht mehr zum Weiterwachsen bringen kann.

Man hat sich viele Mühe gegeben, den ersten Moment solcher frei-

williger Krystallisation zu beobachten, da es ganz unbegreiflich erscheint, weshalb plötzlich in einer homogenen Lösung, in welcher doch anscheinend alle Punkte gleichwerthig sind, plötzlich an einzelnen Punkten, die durch Nichts vor andern ausgezeichnet sind, Krystalle auftreten und namentlich auch deshalb, weil man darin eine Art von generatio aequivoca erblickte, und die Resultate auf die Welt der Organismen übertragen zu können meinte. Ehrenberg (1835) z. B. bemerkt:

»Ein besonders großes Interesse für mich hatte das erste plötzliche Entstehen eines neuen Krystalls, und da ich das plötzliche Entstehen von organischen Körpern mit einer mir selbst jetzt lächerlichen Beharrlichkeit immer wieder zu suchen endlich ermüdete, so wandte ich einige Aufmerksamkeit auf diese anorganischen Bildungen. Ja ich stellte mir vor, dass wohl doch ein und dasselbe Lebensprincip überall walte, und so hoffte ich denn von einer scharfen Beobachtung des ersten Bildungsmomentes doch Nützliches.«

Ich bemerke nur kurz, dass diese Bemühungen von Ehrenberg und Andern ohne Erfolg geblieben sind. Einige scheinbare Resultate werden unten noch näher besprochen. Wir sind bis heute ohne irgend welche Kenntnis davon, wodurch die Punkte, an welchen die Krystallausscheidung beginnt, vor andern ausgezeichnet sind, welches also die Ursache der Krystallbildung sein könnte.

Bei Besprechung der spontanen Umwandlung von Krystallen wurde versucht, die Erscheinung durch einen inneren Bewegungszustand zu erklären, der, wenn er für feste Körper angenommen wird, ebensogut auch für Flüssigkeiten angenommen werden muss. Alle weiteren Betrachtungen über diesen Zustand erscheinen indess bei dem heutigen Zustande unserer Kentnisse müssig, da sie nur zu problematischen Vermuthungen führen.

Als Beispiele für die Entstehung von »physikalischen« Niederschlägen können die meisten gesättigten Salzlösungen dienen, z. B. Chlornatrium, Bleinitrat u. s. w., welchen man Alkohol beimischt. Es entsteht eine übersättigte Lösung der betreffenden Salze in dem Gemisch von Alkohol und Wasser, welche auch alsbald Krystalle ausscheidet, einen physikalischen Niederschlag erzeugt.

Zur Untersuchung der Niederschläge legt man am einfachsten erst das Deckglas auf, bringt zuerst an die eine Seite desselben einen Tropfen der einen Flüssigkeit, so groß, dass sich dieselbe eben bis in die Mitte des capillaren Raumes zieht, und alsdann auf die andere Seite soviel der zweiten, dass dieselbe die erst eingebrachte zu verdrängen sucht. In manchen Fällen, namentlich dann, wenn eine oder beide Flüssigkeiten flüchtig sind, ist es zweckmäßig statt des Deckglases ein flaches Uhrglas mit dem Rande nach oben aufzulegen. Die flüchtige Flüssigkeit

kommt hierbei in die Mitte und wird rings von der weniger flüchtigen umgeben. Letztere bildet einen dicken Ring ringsherum, dessen Verdunstung lange Zeit in Anspruch nimmt. Außerdem lässt sich das Verdunstete leicht ersetzen, ohne dass der in dem Capillarraum vor sich gehende Krystallisationsprocess gestört wird. Zum Aufbringen der Lösungen scheinen mir am zweckmäßigsten kleine Pipetten, welche man sich leicht anfertigen kann, indem man ein Glasröhrchen am einen Ende auszieht und an das andere ein Stückchen Kautschukschlauch ansetzt, welches durch einen kleinen Glasstöpsel verschlossen wird. Durch Zusammendrücken des Kautschukschlauches lässt sich die Luft auspressen, für welche beim Wiederausdehnen Flüssigkeit eintritt. Auch Tropfgläschen nach Salleron leisten gute Dienste.

Je langsamer der Niederschlag hervorgebracht wird, um so weniger zahlreich sind die Punkte, an welchen die Krystallbildung eintritt und um so größer werden die einzelnen Kryställchen. Man kann dies mit Hülfe des Mikroskops sehr leicht verfolgen. So zeigt z. B. Fig. 275 *a* einen mikroskopischen Niederschlag von Kampher, entstehend an der Grenzfläche von Kampherlösung in Alkohol und Wasser. Da wo die Flüssigkeiten zuerst zusammentraten, sind die Kryställchen sehr klein, an weiter entfernten Punkten, wo die Mischung bereits langsamer stattfand, sind schon sehr zierliche Skelette erkennbar, deren Aestchen der raschen Bildung entsprechend sehr fein sind. Fig. 275 *b* zeigt den gleichen Niederschlag bei Verwendung von Kampherlösung in wasserhaltigem Alkohol und mit alkoholhaltigem Wasser als Fällungsmittel, d. h. also bei sehr stark verminderter Geschwindigkeit der Fällung. Die einzelnen Krystalle sind weniger zahlreich aber kräftiger und Wachsthumsäste fehlen ganz.



Fig. 275.

Im Großen hat in neuester Zeit Guignet (1886) Versuche über die Bildung physikalischer Niederschläge ausgeführt. Auf eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff wurde eine Schicht reiner Schwefelkohlenstoff und darüber eine Schicht Petroleum oder Oel aufgebracht. Allmählich trat Diffusion ein und man sah schöne Oktaeder von Schwefel sich ausscheiden. Wurde eine gesättigte Lösung von Chlorblei in Salzsäure zunächst mit reiner Salzsäure und darüber mit Wasser überschichtet, so entstanden in ähnlicher Weise schöne Krystalle von Chlorblei. Schwefelkrystalle konnten auch dadurch erhalten werden, dass in eine Schwefellösung in Schwefelkohlenstoff Stücke von festem Paraffin eingebracht wurden, welches den Schwefel aus der Lösung verdrängte u. s. w.

Wir hatten oben angenommen, dass die fremde Flüssigkeit, welche einer Lösung beigemischt wird, damit unbeschränkt mischbar sei. Ebensogut wird natürlich auch der Fall beschränkter Mischbarkeit möglich sein und die Erscheinung wird nur dadurch complicirter, dass sich zunächst bei der Mischung Tröpfchen ausscheiden, z. B. viel Salzlösung mit wenig Alkohol und Alkohol mit wenig Salzlösung, welche nach einiger Zeit in Folge ihres Uebersättigungszustandes krystallisiren, worauf dann das Gleichgewicht abermals gestört ist, insofern die nun gerade im Sättigungszustande befindliche Lösung wieder Wasser an den Alkohol abgiebt, dadurch abermals übersättigt wird, somit den Krystall zum Weiterwachsen bringt u. s. w., bis schließlich das ursprüngliche Tröpfchen ganz verschwunden und an dessen Stelle ein Krystall getreten ist.

Derartige Beobachtungen machte bereits Frankenheim (1860). Er schreibt darüber:

»Man beobachtet dieses sehr deutlich an einem Tropfen gesättigter Lösung von schwefelsaurer Thonerde in Wasser, die durch Alkohol stark getrübt wird. Diese Trübung rührt von unzähligen Tröpfchen her, die nach einiger Zeit niederfallen und sich dort in reguläre Oktaeder verwandeln. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Natron, Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak und andere leicht lösliche Salze.

»Bei schwer löslichen Salzen und solchen, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ist diese Art von Ueberschmelzung in der Regel nicht leicht zu beobachten. Indessen kann man sie bei starker Vergrößerung noch bei dem kohlensauren Kalk wahrnehmen*). Schon Ehrenberg hat vor langer Zeit bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalklösung Kügelchen beobachtet, die er für fest hielt. Am meisten hat sich Link damit beschäftigt und seine Versuche für wichtig genug gehalten, um sie nicht nur in Pogg. Ann. 1839, Bd. 46, S. 258, sondern auch in einem besonderen Schriftchen mit französischem und deutschem Texte: »Ueber die Bildung der festen Körper«, Berlin 1847, bekannt zu machen. Sie sind zwar größtentheils richtig, aber freilich fast immer falsch gedeutet. Blasen werden mit Vollkugeln verwechselt, Tropfen mit festen Körpern und kugelförmige Krystalldrusen für einfache Krystalle gehalten. Daher glaubte er auch gesehen zu haben, dass feste Kugeln sich in einfache Krystalle verwandelten, kleine Krystalle zu größeren zusammenflossen u. dergl. m. Der wichtige Einfluss der Ueberschmelzung und Uebersättigung scheint ihm, wie mehreren Anderen, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt haben, unbekannt geblieben zu sein.«

Die Fig. 276 zeigt die Bildung eines Kampherniederschlages unter

*) Wie später näher besprochen wird, ist dies irrig.

dem Mikroskop beim Zusammenbringen von alkoholischer Kampherlösung mit Wasser, und zwar *a* im vertikalen Durchschnitt, *b* von oben gesehen. An der Grenze der beiden Flüssigkeiten tritt, wie die Pfeile andeuten, lebhafte Contaktbewegung ein, welche bewirkt, dass die entstandenen Tröpfchen gegen die Grenze zu wandern. (O. L. 1877.)

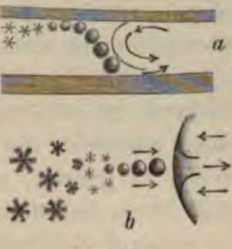


Fig. 276.

In neuester Zeit wurde die Abscheidung von Tröpfchen übersättigter Lösung von J. Traube und O. Neuberg näher untersucht, speziell bei Ammoniumsulfat, Kali, Natron, Natriumphosphat, Kalium und Natriumcarbonat, Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat, Kalialaun u. a. Alle diese Salzlösungen schieden beim Vermischen mit Alkohol Tröpfchen ab, welche sich zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigten, so dass in bekannter Weise ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei übereinander lagernden, theilweise mischbaren Flüssigkeitsschichten sich herstellte. Die Analyse ergab, wie vorauszusehen, dass jede Schicht alle drei Stoffe, doch in verschiedenem Mengenverhältnis, enthielt. Die obere Schicht enthielt vorzugsweise Alkohol mit wenig Salz, die untere vorzugsweise Wasser mit viel Salz.

Wurde dem Alkohol Farbstoff, Fuselöl oder dergl. beigesetzt, so fanden sich diese Körper nach Herstellung des Gleichgewichtes ausschließlich in der oberen Schicht, eine Erscheinung, die ebenfalls schon bekannt ist, indem beim Aussalzen von alkoholischen Anilinfarbstoffen, wenn man die Erscheinung mikroskopisch verfolgt, zunächst Tröpfchen abgeschieden werden, welche vorzugsweise Alkohol und den ganzen Farbstoff enthalten.

Ebenso wie die Aenderung einer Lösung durch Beimischung einer fremden Flüssigkeit kann auch die Entziehung eines Bestandtheils bei Lösungen von Gemengen wirken. Krystallisirt das eine von zwei gelösten Salzen aus, so fällt häufig das andere in dem Hofe der sich bildenden Krystalle nieder, weil es in der substanzarmen Lösung weniger löslich ist als in derjenigen, die mit der andern Substanz übersättigt ist.

Auf solcher Bildung physikalischer Niederschläge in den Höfen wachsender Krystalle in Folge der dort stattfindenden Verminderung der Concentration beruht wohl auch zum Theil die künstliche Färbung von Krystallen.

Sowohl bei natürlichen Vorkommnissen wie bei künstlicher Herstellung von Krystallen beobachtet man nämlich häufig eine mehr oder minder intensive, durch Flüssigkeitseinschlüsse oder durch fremde feste Körper bedingte Färbung. In manchen Fällen ist dieser fremde Körper deutlich nachweisbar unregelmäßig als feiner Staub in den Krystall

eingeschlossen, also von diesem während der Bildung umwachsen worden, in anderen Fällen handelt es sich um Mischkrystalle, entweder isomorpher oder nicht isomorpher Substanzen, wobei anzunehmen ist, dass die fremde Substanz in feinster Vertheilung regelmäßig orientirt eingelagert ist. Es bleiben nun aber noch eine Reihe von Fällen, wo letzteres nicht wohl anzunehmen ist und doch eine Einlagerung in Form unregelmäßiger Einschlüsse nicht nachweisbar ist. Man pflegt diese dadurch zu erklären, dass die Vergrößerungskraft unserer Mikroskope nicht ausreicht, die Einschlüsse zu erkennen. Es wäre sehr erwünscht, wenn es gelänge, diese Hypothese entweder besser als es bis jetzt der Fall ist zu begründen oder zu widerlegen. Ich habe zu diesem Zwecke in neuerer Zeit mehrfache Färbungsversuche mit sehr dunkel gefärbten Farblösungen ausgeführt, ohne aber zu einem sicheren Resultate zu gelangen, namentlich nicht zu einem solchen, welches die Hypothese bestätigte. In allen Fällen schieden sich die Krystalle, soweit sie homogen waren, ganz rein aus den Farblösungen ab, einen dunkler gefärbten Hof um sich bildend, in welchem der Farbstoff beim Fortwachsen des Krystalls gewissermaßen zusammengedrängt wurde. Schied er sich hier in Form kleiner Tröpfchen oder als fester Niederschlag aus, so wurde er häufig vom Krystall umwachsen und fand sich darin in grober Vertheilung eingeschlossen vor. In manchen Fällen wurde auch der Niederschlag zurückgeschoben und somit nicht aufgenommen. Eine gleichmäßige Färbung wie bei Mischkrystallen habe ich bis jetzt nicht erhalten können. Es scheint, dass dies nur bei äußerst langsam sich bildenden Krystallen möglich ist, worin man, falls sich dies als Regel erwiese, ein Mittel hätte, Mischkrystalle und Krystalle mit unregelmäßigen Einschlüssen zu unterscheiden. Bei den raschen, unter dem Mikroskop sich vollziehenden Bildungen würden etwa auftretende gleichmäßig gefärbte Krystalle stets als Mischkrystalle zu deuten sein. (O. L. 1887.)

v. Hauer (1878) bemerkt über die künstliche Färbung von Krystallen:

»Die Krystallisation, wenn sie langsam vor sich geht, wie etwa bei freiwilliger Verdunstung von wässrigen Lösungen, bewirkt, wie bekannt, eine sehr scharfe Trennung verschiedener Substanzen. Die entstehenden Krystalle assimiliren sich nur von dem ihrer Materie homogenen Stoffe, so zwar, dass oft aus sehr unreinen Laugen in dieser Weise Krystalle von ausgezeichnet reiner chemischer Zusammensetzung sich herausbilden können.

»Selbst wenn Farbstoffe organischer Natur in der Lösung vorhanden sind, aus der sich Krystalle absetzen, so gehen diese nicht in den Körper der letzteren über oder wenigstens nicht in der Art, um den Krystallen eine gleichmäßige Färbung zu verleihen — Versuche, die mannigfach

angestellt wurden, um für gewisse optische Zwecke geeignete Objekte zu erhalten. Es geht in dem gedachten Falle das Krystallwasser unter Ausscheidung des gelösten Farbstoffes in den Krystall über. Nur, wenn sich diese die Lösung färbenden Stoffe in der Mutterlauge zu reichlich angesammelt haben, oder bei etwas präcipitirterer Krystallisation werden Partikel jener Stoffe in ungleicher Vertheilung in die sich bildenden Krystalle mechanisch eingeschlossen. Die gleichförmige Färbung eines für sich farblosen Krystalls oder die Veränderung der Farbe eines von Natur aus gefärbt erscheinenden lässt sich daher in genannter Weise nicht erzielen.«

Im Mineralreiche dagegen, wo es sich um Krystallbildungen handelt, die muthmaßlich ungeheuere Zeiträume zu ihrer Bildung beansprucht haben, findet man nicht selten Färbungen, die ganz homogen erscheinen und doch nicht durch isomorphe Beimischungen zu erklären sind.

Kenngott (1853) bemerkt hierüber:

»Unter allen Mineralien zeichnet sich der krystallisirte Flussspath durch seine Vertheilung der Farben aus, welche Erscheinung zwar allgemein bekannt, aber noch nicht erklärt ist. Einige Beispiele aus den Sammlungen des k. k. Hof-Mineralien-Cabinets sind:

»1) Auf weingelben Quarzkrystallen aufgewachsene Krystalle aus Sachsen, welche die Combinationen des Tetrakishexaeders $\infty O 3$ mit dem Hexaeder darstellen, zeigen einen violblauen oktaedrischen Kern, während die übrige Masse farblos ist. Dabei ist aber nicht der ganze oktaedrische Kern violblau, sondern die drei Hauptschnitte, oder richtiger gesagt, die ihnen zunächst liegende Masse, sind auch farblos. . . .

»2) Auf Calcit aufgewachsene Krystalle, gleichfalls aus Sachsen, stellen Hexaeder dar. Dieselben sind dunkelviolblau, ins Berlinerblau übergehend, und die Hexaederkanten erscheinen weiß eingerahmt, während die Kantenlinien violett sind.

»3) Ein Krystall von St. Gallen in Steiermark, einen Hexaeder darstellend, ist gegen die Oberfläche hin violblau, ohne dass die Farbe als bestimmte begrenzte Schicht sichtbar ist, sondern unregelmäßig verläuft; das Innere ist wasserhell oder erscheint blassbläulich, weil man durch die dünne Partie der äußeren Färbung hindurchsieht. Durch den Krystall hindurch geht außerdem ein blaues rechtwinkliges Parallelepipedon, einer der drei Hauptaxen entsprechend. Dabei ist dieses Parallelepipedon nicht mit den Hexaederflächen parallelflächig gestellt, sondern diagonal, weshalb, wenn man längs derjenigen Hauptaxe hindurchsieht, welcher das Parallelepipedon entspricht, im blauumsäumten Quadrate im farblosen Grunde ein kleines, diagonal gestelltes Quadrat als Centrum erscheint. Sieht man dagegen längs einer der beiden anderen Hauptaxen hindurch, so zeigt das blauumsäumte Quadrat im wasserhellen

Grunde einen durch den Mittelpunkt hindurchgehenden blauen Streif, parallel zweien Seiten des Quadrats.

»4) Rosenrothe Hexaeder aus Böhmen enthalten einen dunklen violetten hexaedrischen Kern in gleicher Stellung.

»5) Krystalle aus Zinnwald in Sachsen, Combinationen von Hexaeder mit Tetrakishexaeder, sind rosenroth, ins Pfirsichblüthfarbige übergehend, undurchsichtig. In der Mitte sind die Hexaederflächen weiß mit einem schwarzen Centrum. Diese Erscheinung wird durch einen dunkelgrünen, oktaedrischen Kern hervorgebracht, dessen Scheitelpunkte durch die schwarzen Centren im Innern der Hexaederflächen bezeichnet werden. Die weiße Umrandung derselben ist unrein und schneidet nicht ganz scharf gegen die rosenrothe Farbe ab.

»6) Aufgewachsene Krystalle von Zinnwald zeigen kleinere, dunkelviolblaue Hexaeder, eine blassgrüne Außenschicht und weiße Ecken, welche letztere aber nicht an allen so sichtbar sind; größere blassapfelgrüne Hexaeder zeigen um die Endpunkte der rhomboedrischen Axen herum dunkelviolblaue Färbung, scharf geschieden, etc.«

Bei den bisherigen Betrachtungen über physikalische Niederschläge wurde stets stillschweigend vorausgesetzt, dass die aufgelöste Substanz eine krystallinische sei, oder dass wenigstens die Lösung die Fähigkeit habe, Krystalle auszuscheiden. Es bleibt nun noch zu erörtern, was eintritt, wenn dies nicht der Fall ist, wenn es sich um die Lösung eines amorphen Körpers, eines Harzes, eines nicht krystallisirbaren Farbstoffs oder gummiartigen Körpers und dergleichen handelt.

Wie schon bei Gelegenheit der Contaktbewegungen erwähnt, scheiden alkoholische Lösungen von Harzen bei Zusatz von Wasser feine Tröpfchen aus, welche vorwiegend aus Harz und Alkohol bestehen, während die Hauptmasse der Flüssigkeit hauptsächlich eine Mischung von Alkohol mit Wasser ist. Aehnliches gilt für die anderen Fälle. Man hat hier also, wenn überhaupt ein Niederschlag auftritt, stets den Fall beschränkter Mischbarkeit und es hängt von den Umständen ab, ob die entstehenden Tröpfchen viel oder wenig Lösungsmittel enthalten, ganz wird dasselbe daraus nicht zu entfernen sein. Das Tröpfchen (z. B. von alkoholischer Harzlösung) wird bei fortschreitender Einwirkung der fremden Flüssigkeit (Wasser) immer concentrirter, schließlich wird die Oberfläche fast fest und erhält, da sie der Contraktion des Innern in Folge fortgesetzter Alkoholentziehung nicht folgen kann, Runzeln; allein je härter sie wird, um so mehr wird die Diffusion des Alkohols erschwert und man kann nur sagen, dass das Körperchen einem Gleichgewichtszustande zustrebt, den es aber erst nach unendlich langer Zeit, d. h. überhaupt nicht erreichen kann. Sucht man sofort feste Harzniederschläge zu erzielen durch Anwendung einer sehr concentrirten Harzlösung, so entstehen keine

Tröpfchen mehr, sondern das Harz umgiebt sich mit einer festen Haut, welche das weitere Eindringen der fremden Flüssigkeit hindert.

b) Chemische Niederschläge.

Als einheitlicher Körper im Sinne der Molekularphysik wurde*) ein solcher definirt, dessen Eigenschaften an allen Punkten dieselben sind, welcher also »homogen« ist.

Im Allgemeinen lässt sich immer ohne große Mühe entscheiden, ob die Homogenität eine wirkliche oder nur eine scheinbare**) ist, selbst wenn man nach der Art der Entstehung des Körpers darüber im Zweifel sein könnte. So liegt es z. B. nahe, anzunehmen, dass der Körper, welcher durch Vereinigung von Jod und Silber entsteht, das Jodsilber (vgl. pag. 233), ein Gemenge der beiden angewandten Stoffe sei, die Thatsache aber, dass der Körper aus Krystallen von ganz constanten Eigenschaften besteht, welches auch die näheren Umstände bei der Herstellung gewesen sein mögen, lässt die Annahme der Inhomogenität höchst unwahrscheinlich erscheinen und ermöglicht, dass wir von dem neuen Körper als von *einem* Körper sprechen, ebenso wie wir Jod und Silber selbst als einheitliche Körper auffassen.

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Entscheidung im Falle der Mischkrystalle. Wohl können solche ebenfalls als scheinbar homogene Krystalle auftreten, allein die Eigenschaften wechseln mit dem Mischungsverhältniss der angewandten Stoffe und sind nicht wie bei der chemischen Verbindung Jodsilber völlig verschieden von denjenigen der Bestandtheile, sondern lassen sich wenigstens mit einiger Annäherung als arithmetische Mittelwerthe derjenigen der Componenten auffassen, wie es sein müsste, wenn die Mischkrystalle nur mechanische Gemenge, also inhomogene Stoffe wären.

Dieselbe Schwierigkeit begegnete uns bei der Betrachtung der Flüssigkeitsgemische und Lösungen. Während nun aber bei diesen eine Entscheidung über die Frage nicht von besonderer Bedeutung ist, insofern man die Erscheinung wohl beschreiben kann, ohne darüber eine bestimmte Ansicht zu haben, so verhält sich dies bei Mischkrystallen wesentlich anders.

Man bringe einen solchen zur Auflösung. Ist die Lösung als Lösung des Mischkrystalls zu bezeichnen oder als ein Gemenge der Lösungen beider Componenten, wie sie es thatsächlich wäre, wenn der Mischkrystall nur ein feinkörniges Aggregat wäre? Allen Beobachtungen zufolge sind die Eigenschaften der Lösung eines Mischkrystalls genau identisch

---

*) Vergl. pag. 2. **) Vergl. pag. 33.

mit den Eigenschaften der gemischten Lösung. Wäre also der Mischkrystall als **ein** Körper aufzufassen, so müsste er hiernach während der Auflösung in seine Bestandtheile zerfallen, d. h. er würde zunächst als solcher sich auflösen und erst nachträglich würde eine Umwandlung der Lösung in ein Gemisch der Lösungen der Componenten eintreten, oder die gemischten Lösungen wären identisch mit der Lösung des Mischkrystalls, d. h. es müsste bei der Mengung der beiden Componenten sofort Umwandlung in die letztere Flüssigkeit erfolgen.

Der Umstand, dass bis jetzt keinerlei Anzeichen einer solchen Umwandlung bei der Lösung von Mischkrystallen oder Mischung von Lösungen bekannt geworden sind, mag ebenfalls dafür sprechen, dass Mischkrystalle sowie die übrigen physikalischen Verbindungen nicht als einheitliche Körper aufzufassen sind.

Ferner lassen sich, wie beschrieben, Mischkrystalle beobachten, deren Eigenschaften stetig von einem Punkte zum andern wechseln, so dass man, selbst völlige Stetigkeit vorausgesetzt, in diesem Falle annehmen müsste, dass der Körper ein Aggregat von unendlich vielen unendlich kleinen einfachen Körpern sei, wovon man sich keine Vorstellung machen kann.

Man gelangt so zu der Annahme einer eigenthümlichen Art von Inhomogenität, welche sich der früheren Definition insofern nicht fügt, als man, abgesehen von Molekularhypothesen, lediglich auf Grund der Beobachtungen fußend, annehmen müsste, dass die betreffenden Körper in feinster Vertheilung gemischt sind, dass also jedes einzelne Partikelchen unendlich klein sein müsse. Zum Unterschiede von der gewöhnlichen oder »physikalischen« Inhomogenität bezeichnet man diese besondere Art als »chemische« Inhomogenität. Durch Einführung dieser neuen Definition wird es möglich, die Mischkrystalle unter der Bezeichnung »physikalische Verbindungen« ebenfalls der Klasse der homogenen Körper (nämlich der physikalisch homogenen) einzureihen und alle Gesetze, die für die Zustandsänderungen im Allgemeinen gelten, auch auf sie auszudehnen, während dagegen speciell bei Lösungserscheinungen zu berücksichtigen ist, dass sie thatsächlich in eigenartiger Weise inhomogen sind.

Ganz wesentlich wird nun diese Auffassung gestützt durch die Thatsache, dass in einer sehr großen Zahl anderer Fälle unter ganz ähnlichen Umständen, d. h. einfach beim Zusammenmischen der Lösungen Körper entstehen, welche durch die Constanz ihrer Zusammensetzung, die Aenderung aller Eigenschaften, die entstehende Wärmetönung u. s. w. ganz scharf als chemische Verbindungen, d. h. nicht nur physikalisch sondern auch chemisch homogene und unzweifelhaft einheitliche Körper aufzufassen sind; wobei namentlich hervorzuheben ist, dass zwischen

solchen Verbindungen von constanter Zusammensetzung und solchen mit veränderlicher, wie es die Mischkrystalle sind, keinerlei Uebergänge bestehen.

Man mische z. B. eine Lösung von Aetznatron mit einer Lösung von Weinsteinsäure, Oxalsäure mit Kali, Salmiak mit Platinchlorid, Kupferchlorid mit Chlorammonium, Salpeter und Silbernitrat u. s. w. u. s. w. In allen diesen Fällen krystallisiren aus der Mischung Körper, die durchaus homogen erscheinen, nichts von den optischen Anomalien und inneren Spannungen der Mischkrystalle aufweisen, die stets genau dieselbe Zusammensetzung haben und deren Verbindungsgewichte untereinander in bestimmten einfachen Beziehungen stehen, den bekannten Regeln der Stöchiometrie*), deren Eigenschaften auch nicht entfernt das arithmetische Mittel zwischen den Componenten bilden und die auch nicht einmal den Gedanken eines stetigen Ueberganges bis zu grobkörnigen Schichtkrystallen als zulässig erscheinen lassen.

So durchgreifende Unterschiede zweier Klassen von Naturerscheinungen, welche nicht die mindesten Uebergänge zeigen, ja noch nicht einmal Annäherungen, können nur begründet sein in einer Verschiedenheit des Wesens und es dürfte deshalb wohl gerechtfertigt erscheinen, diese Verbindungen nach constantem Verhältnis als chemische Verbindungen von den nach veränderlichem Verhältnis der physikalischen**) scharf zu trennen.

Ein sehr großer Theil derjenigen Gelehrten, die sich mit den Eigenschaften und der Natur von Mischkrystallen beschäftigten, Mineralogen und Chemiker, befindet sich auf gerade entgegengesetztem Standpunkte, wie dies in einer in neuester Zeit erschienenen Notiz von H. Kopp (Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 1114 u. ff.) klar zum Ausdruck gekommen ist. Triftige Gründe, welche nöthigten, die Mischkrystalle nur als eine besonders einfache Art von chemischen Verbindungen aufzufassen, sind mir indess nicht bekannt geworden, und die Bestrebungen, den offenkundigen Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Verbindungen zu verwischen, dürften wohl kaum in etwas anderem begründet sein als in dem Wunsche, zu einer möglichst einfachen Naturauffassung zu gelangen.

Es ist dies eine Frage ganz ähnlicher Natur wie die Frage, ob es verschiedene Elemente, Grundstoffe giebt, so wie es der Fall zu sein scheint, oder nur eine einzige Urmaterie existire, aus welcher sich alle sogenannten Elemente und somit auch alle zusammengesetzten Stoffe

*) Siehe Ostwald, Allgemeine Chemie. Leipzig 1885.

**) Vergl. O. L., Ber. d. d. chem. Ges. 1884. XVII, 1735.

aufbauen*). Gewiss wäre es ein sehr bedeutender Fortschritt und eine wesentliche Vereinfachung für alle Theorien, wenn es gelänge die Existenz einer solchen Urmaterie (wofür z. B. das Gravitationsgesetz spricht) nachzuweisen. Schon jetzt anzunehmen, dass eine solche existire, erscheint indess durchaus unzulässig, den Principien der exakten Wissenschaft direkt widersprechend. Die Wissenschaft kennt nur verschiedenartige Elemente.

Ganz dasselbe gilt von der Existenz zweier verschiedenen Arten von Verbindungen. Es wäre eine wesentliche Vereinfachung unserer Anschauungen, wenn es gelänge, die Differenzen als scheinbare aufzuklären, z. B. zu zeigen, dass die veränderlichen Verhältnisse keine solchen sind, sondern dass die Körper nur in sehr mannigfachen Weisen zu Verbindungen nach festen Verhältnissen zusammentreten können, so dass es uns nur scheint, als wäre das Verbindungsverhältnis stetig veränderlich; allein bis jetzt liegt ein derartiger Nachweis nicht vor. Die strenge Wissenschaft muss durchaus die beiden Verbindungen, physikalische und chemische, auseinanderhalten und die Unterschiede möglichst scharf festzustellen suchen, denn es ist gerade ihre eigentliche Aufgabe (nach G. Kirchhoff) die Naturerscheinungen so einfach und präcis wie möglich zu beschreiben. Das »einfach beschreiben« ist selbstverständlich nicht in dem Sinne aufzufassen, dass deutlich hervortretende einer philosophischen Anschauung**) unbequeme Unterschiede vertuscht oder verschwiegen werden sollen.

Man kann die chemischen Niederschläge ebenso wie die physikalischen sehr leicht beobachten, wenn man zunächst ein kleines Tröpfchen der einen Lösung auf einen Objektträger bringt, mit einem flachen Uhrglas, die concave Seite nach oben bedeckt, und alsdann die zweite Lösung an dem Rande ringsherum fließen lässt. Die Mischung erfolgt nun in dem capillaren Raume zwischen Objektträger und Deckglas sehr langsam, und man sieht in der Contaktzone nach und nach immer zahlreichere, vollkommen ausgebildete Kryställchen auftreten.

Verwendet man Reagentien, in welchen die resultirende Verbindung nur in geringem Maße löslich ist, so wird selbstverständlich der Sättigungspunkt früher erreicht, die Uebersättigung wächst rascher an, es erfolgt Bildung zahlreicherer und kleinerer Kryställchen und man kann so Krystallbildungen erzeugen, bei welchen die einzelnen Krystallindi-

---

*) Siehe Crookes, Die Genesis der Elemente, deutsch von A. Delisle. Braunschweig 1888.

**) Hegel betrachtet die Lösung als Identifikation des Differenten und Differentiation des Identischen. Hiernach giebt es nur eine Art von Lösung oder Verbindung. Siehe T. S. Hunt. Sill. J. (2) XIX, 100.

viduen selbst bei den stärksten Vergrößerungen des Mikroskops nicht mehr als solche erkennbar sind.

Chlorsilber z. B., welches durch Zusammenbringen von salpetersaurem Silberammoniak und Salzsäure schön krystallinisch ausfällt (Fig. 277 *b*) *), lässt sich durch Vermischen von salpetersaurem Silber mit Chlorcalcium nur als anscheinend amorpher Niederschlag erhalten (Fig. 277 *a*). Fig. 277*c* zeigt zum Vergleich die Krystallisation des Chlorsilbers aus verdunstender Lösung in Ammoniak.

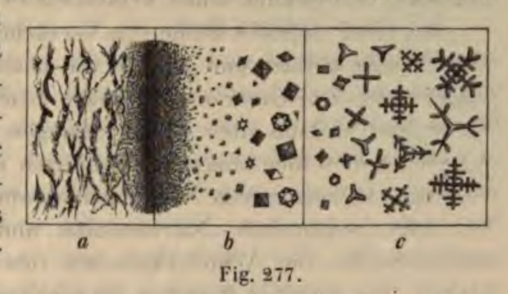


Fig. 277.

Sorgt man dafür, dass zwei Lösungen, welche einen Niederschlag erzeugen, nur äußerst langsam zusammentreten, sei es durch vorsichtiges Uebereinanderschichten (Monier 1874) oder durch Verbindung zweier dieselben enthaltende Gefäße durch Fließpapierstreifen oder poröse Scheidewände (Vesque 1874) oder durch gallertartige Zwischenschichten, durch welche dieselben durchdiffundiren müssen, so wird nicht selten der Niederschlag, der andernfalls nur als feines kryptokrystallinisches Pulver auftreten würde, in Form schöner Krystalle erhalten.

Versuche mit gallertartigen Zwischenschichten sind namentlich von Ord (1879) ausgeführt worden. Er verstopfte das untere Ende eines Glascylinders mit einem Pfropf aus Hausenblasegallerte, füllte denselben mit Lösung von oxalsaurem Ammoniak und brachte ihn dann in eine Lösung von Chlorcalcium. Der Niederschlag entstand nun innerhalb der Gallerte und zwar war er längs einer bestimmten Fläche, der »Fläche stärksten Niederschlags« am dichtesten. Auf Seite der Chlorcalciumlösung waren die Kryställchen kleine Sphärolithen, auf der Seite des oxalsauren Kalks kleine Krystallskelette, zuweilen auch größere Kryställchen mit vertieften Flächen, sogenannte Wachsthumsformen.

Im Laufe von Jahren können, wie schon Becquerel (sen.) zeigte, schöne Krystalle selbst von solchen Substanzen erhalten werden, die nur äußerst schwer krystallisiren. Ebenso hat Guignet (1886), analog den bereits oben erwähnten Experimenten über physikalische Niederschläge, auch Versuche bei chemischen Fällungen angestellt. Brachte er

*) Durch die verschiedenen Uebergänge, welche man erhalten kann, namentlich durch Verzögerung der Ausfällung, lässt sich zeigen, dass dieser käsige Niederschlag nicht eigentlich amorph ist, sondern aus einem Aggregat ungemein kleiner Kryställchen besteht. Die Figuren sind deshalb so gewählt, dass die linke Seite der schnelleren, die rechte der langsameren Ausfällung entspricht. (O. L. Zeitschr. für Krystallographie. I, 453. 1877.)

ein Stück Natriumhyposulfit in eine Lösung von Kupferammoniumsulfat, so entstanden schöne violette Nadeln von unterschwefligsaurem Kupferammoniak; wurde Natriumphosphat in eine Lösung von Magnesiumsulfat eingelegt, so entstand schön krystallisirtes Magnesiumphosphat u. s. w.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen wurde in eine große Schale eine kleinere gesetzt und nun in die letztere die eine Flüssigkeit, in den ringförmigen Zwischenraum zwischen beiden Schalen die andere eingebracht und alsdann über beide Lösungen destillirtes Wasser geschichtet, in welches dieselben langsam diffundirten und allmählich zusammentrafen. Gesättigte Lösungen von Natriumsulfat und Chlorcalcium erzeugten hierbei lange Gypsnadeln, Natriumsulfat und Chlorbaryum große Schwerspathkrystalle, die Aehnlichkeit mit den in der Natur vorkommenden zeigten. Um günstige Resultate zu erhalten, müssen aber die angewandten Mengen möglichst groß und die Temperatur möglichst constant sein. Die Versuche wurden deshalb in einem geeigneten Kellerraume ausgeführt.

Bei derartigen langsamen Fällungen ist übrigens zu beachten, dass zuweilen eine andere Verbindung oder Modifikation entsteht, als bei rascher Fällung, so dass nicht ohne weiteres die so erhaltenen Krystalle als identisch mit dem pulverigen Niederschlag, der bei direkter Mischung entsteht, betrachtet werden können.

Interessant sind die Formen, welche die Niederschläge unter manchen Umständen annehmen, je nachdem die in Contakt kommenden Flüssigkeiten sich bewegen und dadurch eine mehr oder minder complicirte Grenzfläche erhalten.

Löst man z. B. nach Böttger (1843) 1 Theil Bleinitrat in 4 Theilen Wasser, bringt die Lösung nach dem Erkalten in ein cylindrisches Glasgefäß von 10 cm Weite und 12 cm Höhe, wirft dann ein etwa nussgroßes recht festes compaktes Stück Salmiak hinein, so sieht man von dem Salmiak aus dünne, weiße Streifen eines Niederschlags von Chlorblei in die Höhe steigen. Diese nehmen sowohl an Zahl als Consistenz mehr und mehr zu und sind schon nach etwa einer Viertelstunde zu mannigfaltig verästelten Bäumchen geworden, welche soviel Festigkeit besitzen, dass man die Lösung entfernen kann und nun korallenähnliche Bildungen hat, die lebhaft an organische Formen erinnern.

E. J. Mills (1880) hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn zwei Niederschlagszonen gegen einander fortschreiten, sie schließlich in einiger Entfernung von einander Halt machen, d. h. die zwischen ihnen befindliche Flüssigkeitszone von Niederschlag frei bleibt. Er legte nämlich auf eine mit Chlorbaryumlösung übergossene Glasplatte eine zweite mit mehreren Löchern, so dass zwischen diesen beiden Platten eine dünne Schicht von Lösung blieb. Wurde nun in die Löcher der oberen Platte etwas verdünnte Schwefelsäure eingetropft, so bildete sich rings um diese

ein sich immer weiter ausbreitender Niederschlag. Da wo nun zwei derartige Niederschlagskreise sich näherten, platteten sie sich zunächst ab und hörten schließlich auf sich zu vergrößern, bevor sie mit einander zusammentrafen. Mills glaubte die Erscheinung auf gegenseitige Aufhebung gleicher entgegengesetzt gerichteter Kräfte zurückführen zu können, was indess sicherlich nicht zutrifft. Dass die Niederschlagsflecke sich gegenseitig abplatten, ist durch den Verlauf der Strömungslinien der Flüssigkeit bedingt, welche sich eventuell aus den hydrodynamischen Gleichungen berechnen ließen. Die Grenzen der Flecke sind einigermaßen den äquipotentiellen Linien bei Strömungen der Elektricität in Platten bei Anwendung mehrerer Elektroden zu vergleichen, welche sich aus den nämlichen Gleichungen wie die entsprechenden hydrodynamischen Linien ergeben. Dass an der unmittelbaren Grenze zweier Flecke ein von Niederschlag freier Raum sich bildet, erklärt sich dadurch, dass durch das Fortschreiten der erschöpften Flüssigkeit, welche den zu Boden gefallenen schweren Barytniederschlag nicht mit sich fortführen kann, die Chlorbaryumlösung an jener Stelle verdrängt wird und keine Diffusion von äußeren Gebieten her mehr möglich ist, da eben das jenseitige Gebiet ebenfalls erschöpft d. h. von Chlorbaryum befreit ist.

Bei Betrachtung des Krystallwachsthums wurde es unentschieden gelassen, wie eine Flüssigkeit, in welcher Krystalle wachsen können, zu gewinnen sei, dieselbe wurde als gegeben vorausgesetzt. Später wurde gezeigt, dass derartige »übersättigte Lösungen« dadurch zu erhalten seien, dass man zu einer durch Auflösen der betreffenden Krystalle erhaltenen Flüssigkeit eine andere Flüssigkeit hinzumische, welche die Eigenschaft hat, dass in dem Gemenge der beiden Flüssigkeiten die Substanz weniger löslich ist, als in der einen ursprünglichen Flüssigkeit. Die chemischen Niederschläge bilden, wie gezeigt, ein weiteres Mittel zur Darstellung krystallisirter Körper. Liegt nun hier wirklich eine völlig neue Erscheinung vor, oder steht dieselbe vielleicht mit der Bildung der physikalischen Niederschläge in Beziehung?

Man hat früher in der That angenommen, dass bei chemischen Fällungen die Krystallisation Löslichkeit nicht voraussetze, dass also hier dieselbe als ein chemischer Akt zu betrachten sei*), man nahm an, dass die Theilchen im Entstehungszustande direkt sich zu Krystallen zusammenfügten.

Im Gegensatz hierzu habe ich bereits in meiner ersten Abhandlung »über Krystallwachsthum« die Annahme gemacht, dass unter allen Umständen der Bildung von Krystallen die Bildung einer übersättigten Lösung vorausgehen, dass also auch bei chemischer Fällung der Krystalli-

---

*) Vergl. H. Kopp l. c.

sationsprocess durchaus derselbe sei, wie beim Entstehen von Krystallen in Lösung, d. h. bei physikalischer Fällung. Zu dieser Annahme wurde ich gedrängt durch die Beobachtung, dass bei chemischer Fällung die Anomalien des Wachsthums, die Wachsthumsformen und Skelette durchaus dieselben sind wie bei physikalischer Fällung und also ebenso wie unter gewöhnlichen Verhältnissen ihre Entstehung einem Gefälle der Concentration in der den Krystall umgebenden Lösung verdankten. Mag also auch fern von den Krystallen keine Spur von Lösung derselben vorhanden sein, dicht an der Oberfläche derselben, in einem Hofe von vielleicht kaum merklicher Dicke muss sich solche vorfinden und zwar im übersättigten Zustande, mag ihre Concentration auch noch so gering sein. Bis jetzt habe ich keinen Fall aufgefunden, der diese Annahme unzulässig erscheinen ließe, im Gegentheil zeigte sich fast stets, dass durch geeignete Zusätze, welche die Lösung vor der Fällung erleichtern konnten, die Größe und Ausbildung der durch chemische Fällung entstehenden Krystalle verbessert werden konnte, wie es die Theorie fordert.

Immerhin aber giebt es einzelne Fälle, in welchen scheinbar Ausnahmen, d. h. Widersprüche vorhanden sind, so z. B. bei der Fällung von Anilin-Kobaltchlorür. Bringt man ein Tröpfchen Anilin mit gesättigter Lösung von Kobaltchlorür zusammen, so entstehen sehr schön blaue, gewöhnlich sphärolithisch verzweigte Krystalle, obschon die Flüssigkeit kaum merkliche blaue Färbung aufweist.

Noch schönere und größere Krystalle bilden sich bei Zusatz von etwas Alkohol zum Anilin, und in dieser Form bildet das Präparat ein ausgezeichnetes Demonstrationsobjekt. Erhitzt man und lässt wieder abkühlen, so kann man selbst sehr zierliche Skelette der blauen Krystalle erhalten, welche sich gegen die schwach rosenroth gefärbte Lösung prächtig abheben.

Die Krystalle bilden sich sowohl in der wässrigen Lösung des Kobaltchlorürs, wie im Anilin, welch letzteres sich beim Erwärmen unter Auflösung der blauen Krystalle deutlich blau färbt. Nach längerem Verweilen der blauen Krystalle in der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur werden sie allmählich von sich neu bildenden rosenrothen Blättchen mit sechsseitigem Umriss aufgezehrt, beim Erwärmen zerfallen letztere wieder in blaue Krystalle unter gleichzeitiger Ausscheidung von Tröpfchen.

Orthotoluidin an Stelle des Anilins liefert feine blaue Nadeln, Paratoluidin ebenso, Metaxylidin sehr feine blaue Nadeln, Chinolin sehr schöne große intensiv blaue asymmetrische Krystalle.

Nickelchlorür an Stelle von Kobaltchlorür liefert blassgrüne Krystalle, die indess nicht entfernt die Pracht der Kobaltniederschläge aufweisen, ebenso Manganchlorür hellviolette (weissviolette) dichroitische Krystalle.

Kupferchlorid bildet mit Anilin schöne gelbe, viereckige, nahezu rechtwinklige Blättchen. In der wässrigen Lösung bilden sich ziemlich große Skelette, welche von einem gelben Hof umgeben sind. Sie sind hell- und dunkelgelb dichroitisch. Orthotoluidin liefert sehr stark roth und blassgelb dichroitische Krystalle, Metaxylidin liefert prachtvoll rothweiss dichroitische Blättchen und Chinolin blau und roth dichroitische. (O. L. 1883 und 1887.)

Ich mache hier nur auf diese Beispiele, denen sich noch andere anreihen ließen, aufmerksam, glaube aber nicht, dass sie geeignet sind, die gemachte Hypothese zu widerlegen.

Durch eingehendere Prüfung dürfte sich wohl feststellen lassen, dass eine, wenn auch geringe Löslichkeit thatsächlich vorhanden ist.

Wesentlich schwieriger erscheint die Erklärung der Metallfällungen. Dass, wie später noch beschrieben werden soll, durch Elektrolyse relativ große Krystalle von Metallen aus wässrigen Flüssigkeiten, in welchen die Metalle nicht löslich sind, erhalten werden können, ließe sich vielleicht durch die eigenartigen Wirkungen elektrischer Kräfte erklären, wobei man sich denken mag, dass elektrische Kräfte die Richtung der Moleküle befördern und den Mangel der Löslichkeit compensiren. Man sollte nun erwarten, dass, wenn Metalle ohne Hinzukommen elektrischer Ströme sich aus wässrigen Lösungen, in welchen sie unlöslich sind, ausscheiden, das erhaltene Produkt stets amorph oder höchstens ungemein feinkörnig ausfallen sollte.

Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht durch Fällung von Silber aus Nitratlösung mit Pyrogallussäure ausführte, ergab aber genau das entgegengesetzte Resultat. An der Grenze der beiden Flüssigkeiten bildeten sich deutliche Skelette von Silber, gewöhnlich von einem Punkte ausgehend und sich in Gestalt eines V weiter verbreitend. (Fig. 278.) In der Regel bestand die Hauptmasse aus feinen grauen Fäden, in welche da und dort dickere schwarze Stäbchen oder Blättchen eingestreut erschienen, deren Wachsthum durch Erwärmen beträchtlich beschleunigt wurde. Oft wuchs eine Nadel zuerst streng geradlinig, bog dann mehrmals unter scharfen Winkeln um und endete schließlich in einen ganz unregelmäßig gebogenen und verschlungenen Faden, welcher sich etwa einem völlig zerknitterten, feinen Draht vergleichen ließ. Außer diesem grobkrystallinischen Niederschlage scheint aber auch ein sehr fein amorpher zu entstehen, der in Form kaum wahrnehmbarer Flocken vorhanden ist, die aber beim Durchgange einer Luftblase zu schwarzen Knäueln zusammengeschoben werden. Am besten gelingt der Versuch, wenn man erst



Fig. 278.

ein Tröpfchen Silberlösung aufbringt, dasselbe mit einem flachen Uhrglase bedeckt, die concave Seite nach oben, und nun etwas Lösung von Pyrogallussäure herumfließen lässt. Die Krystalle wachsen dann in die Silberlösung hinein.

Obschon nun dieser Versuch der fraglichen Annahme widerspricht, so dürfte sich doch auch hier eine Erklärung finden lassen, welche denselben damit in Uebereinstimmung bringt. Es würde hierzu genügen anzunehmen, dass Silber (z. B. ein erst auftretender amorpher Niederschlag) und die Lösungen von Silbernitrat und Pyrogallussäure, in Contakt gebracht, ein galvanisches Element bilden, derart, dass dasjenige Ende des Silbers, welches sich in Pyrogallussäure befindet, als Anode das andere als Kathode erscheint, so dass also auch in diesem Falle der Niederschlag im Wesentlichen ein elektrolytischer wäre. (O. L. 1887.)

Neuerdings erhielt William N. Allen (1885) regelmäßige mikroskopische Goldkrystalle aus neutralen Lösungen von Gold- und Natriumchlorid in Form sehr kleiner Oktaeder. Vermuthlich sind auch hier elektrische Kräfte nicht ohne Einfluss gewesen.

Es wäre auch zu erinnern an die von Becquerel beobachteten Elektrocapillarwirkungen*) und an den Umstand, dass Glaswände gewöhnlich mit einer äußerst dünnen Lösung von Natronsilicat überzogen sind, welche möglicherweise durch Erzeugung elektrischer Ströme auf die Metallfällungen von Einfluss ist.

Auffallend ist jedenfalls, dass bei Herstellung der Silberspiegel nach bekannten Methoden der Silberniederschlag nicht wie ein gewöhnlicher Niederschlag allenthalben in der Flüssigkeit sich ausbildet und dann auf das Glas absetzt, sondern von Anfang an dicht der Glasoberfläche anliegt und sich auf derselben verdichtet, sowie dass auf die Güte des Spiegel die Natur des Glases von erheblichem Einfluss ist.

Nach alledem scheint mir der Satz, dass Krystallisation unter allen Umständen Löslichkeit zur Voraussetzung hat, bis jetzt nicht anfechtbar zu sein. Dass ihm eine nicht unerhebliche Bedeutung zukommt, ist daraus zu ersehen, dass, falls er angenommen wird, man überall da, wo ein Niederschlag sich in krystallinischer Form bildet, zu dem Schluss berechtigt wäre, dass die betreffende Substanz (z. B. ein Doppelsalz, eine Verbindung mit Krystallwasser, eine physikalisch-isomere Modifikation sich in der Flüssigkeit bereits gelöst befinde und nicht erst im Momente der Ausscheidung momentan entstehe. Die Beobachtung der bei verschiedenen Temperaturen oder verschiedenen Drucken oder bei Zumischung fremder Substanzen sich bildenden Ausscheidungen würde also dann ermöglichen, auf den in der Lösung jeweils stattfindende

*) Siehe unter Elektrolyse.

Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Körpern Rückschlüsse zu ziehen, welche zur Erklärung zahlreicher Anomalien, diejenigen z. B. der Ausdehnung, der spezifischen Wärme, des chemischen Verhaltens u. s. w. von großem Werthe sein können.

Natürlich darf man nicht umgekehrt die Folgerung ziehen, dass überall, wo bei einer chemischen Fällung schöne Krystalle auftreten, das Produkt der Fällung in dem Gemische der angewandten Flüssigkeiten gut löslich sei.

Es kann sehr wohl der Fall eintreten, dass die neugebildete Substanz sich erst in dem einen Reagens löst und dann allmählich bei fortschreitender Zerstörung desselben ausfällt, oder dass durch chemische Umlagerung in der Flüssigkeit vorübergehend eine übersättigte Lösung der Krystalle entsteht, die alsbald wieder zerstört wird und sich also nur dicht an der Oberfläche der Krystalle vorfindet.

Ist die chemische Fällung im Princip identisch mit der physikalischen, so ergiebt sich daraus auch ohne Weiteres das Verhalten gemischter Niederschläge. Sind die betreffenden Substanzen fähig, Mischkrystalle zu bilden, so wird auch der Niederschlag aus solchen bestehen.

Wird z. B. eine Bleinitratlösung mit einer Mischung von Jod- und Bromkalium gefällt, so sieht man neben einander beide Bleihaloidsalze entstehen. Es scheint indess, dass die skelettartigen Krystalle des Brombiei etwas Jodblei aufgenommen haben, denn sie erscheinen in geändertem Habitus in eigenthümlich lichtbrechenden, linsenartig gewölbten Blättchen. Ebenso sind auch die Sechsecke des Bromblei etwas geändert, insofern sie als rechteckige Tafeln mit zugeschärften Rändern, häufig auch als achtstrahlige Durchkreuzungszwillinge oder als ausgedehnte gitterartige Zwillingsverwachsungen erscheinen.

Ein Gemisch von Chlor- und Jodwasserstoffsäure erzeugt in Bleinitrat erst einen Niederschlag von Chlorblei, dem alsbald ein solcher von Jodblei folgt, wobei die zuerst gebildeten Chlorbleikrystalle wieder aufgezehrt werden. Setzt man zu einer Chlorblei enthaltenden Lösung etwas Jodwasserstoffsäure und erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten erst die Chlorbleikrystalle aus und an diese setzen sich dann die gelben hexagonalen Tafeln des Jodblei in regelmäßiger paralleler Stellung an. Ist nur sehr wenig Jodblei vorhanden, so scheiden sich erst äußerst feine lange Trichiten aus, an welche sich blassgelbe Prismen ansetzen. welche vermuthlich als Mischkrystalle von Jod- und Chlorblei zu betrachten sind. (O. L. 1885.)

c) Niederschlagsmembranen.

Substanzen, welche in den angewandten Flüssigkeiten unlöslich sind, fallen, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, amorph aus, z. B. Schwefel-

metalle. Ob diese Ausdrucksweise berechtigt ist*), erscheint sehr fraglich. Wir haben gesehen, dass bei Erhöhung der Schwerlöslichkeit die Niederschläge schließlich äußerst feinkörnig krystallinisch werden, so dass auch mit Hülfe der stärksten Mikroskope ihre Struktur nicht mehr erkannt werden kann. Darum bleiben sie aber doch krystallinisch und erhalten nicht die Eigenschaften amorpher Körper. Die feinen Körnchen, in eine übersättigte Lösung der gleichen Substanz gebracht, vermögen zu vollkommenen Krystallen heranzuwachsen und es genügt in manchen Fällen schon, den Process der Fällung genügend zu verlangsamen, um Körnchen zu erhalten, die ganz deutlich als Krystalle erkannt werden können. Ob also wirklich durch Fällung scheinbar oder wirklich unlöslicher Substanzen amorphe Niederschläge entstehen können, ist bis jetzt nicht nachgewiesen. Man könnte erwarten, dass solche Substanzen längs der Grenze der zusammentreffenden Flüssigkeiten eine vollständig zusammenhängende Haut bilden, welche allenthalben durchaus gleichartig beschaffen ist. In Wirklichkeit entstehen nun allerdings z. B. beim Fällen von Schwefelmetallen derartige Häutchen, dieselben erweisen sich aber, mit starken Vergrößerungen untersucht, keineswegs homogen, zeigen vielmehr eine körnige Struktur. Ob diese nur in einer runzeligen Beschaffenheit der Oberfläche oder in Zusammensetzung aus zahllosen, ungemein kleinen Kryställchen ihren Grund hat, lässt sich nicht entscheiden. Traube nennt die kleinen Elemente, welche diese »Niederschlagsmembranen« zusammensetzen, »Tagmen« und denkt sich dieselben nur an einzelnen Punkten in wirklicher Berührung, so dass eine Niederschlagsmembran gewissermaßen ein Netz oder ein Gewebe mit unzähligen Poren vorstellt, durch welche eine Flüssigkeit durchdringen kann.

Wenn die eine Flüssigkeit ganz von der andern umgeben wird, so bilden die häutigen Niederschläge, vorausgesetzt, dass alle Strömungen und Erschütterungen möglichst vermieden werden, eine allenthalben zusammenhängende Membran, die in sich selbst geschlossen ist, eine »künstliche Zelle«. Zuerst wurden solche künstliche Zellen von Traube (Leim in Tanninlösung), später von Reinke dargestellt. Cohn (1876) stellte sich solche her durch Eintropfen von Eisenchlorür oder -chlorid in verdünnte Wasserglaslösung, Pfeffer aus Kupfervitriol- und Ferrocyankaliumlösung. H. de Vries (1878) untersuchte, ob in der That, wie Traube meinte, diese Membranen völlig undurchlässig sind für die Flüssigkeiten, aus welchen sie hergestellt wurden. Das Resultat war aber ein negatives. Wurde nämlich ein Tropfen einer 3—5%igen Lösung von Kupferchlorid vorsichtig in eine 20%ige Ferrocyankalium-

*) Mit der Frage über den Zustand, in dem unkrystalline Niederschläge sich bilden, hat sich bereits Mitscherlich (1836) befasst.

lösung eingebracht, so bildete sich zunächst eine aus einer äußerst dünnen, durchsichtigen und biegsamen Haut bestehende Zelle, welche des blauen Inhalts halber in der gelben Flüssigkeit grün erschien. Nach etwa einer Stunde zeigten sich da und dort braune Flecken, die allmählich wuchsen und schließlich die ganze Oberfläche einnahmen, zugleich wurde jetzt die Hülle hart und zerbrechlich. Beim Durchstechen mit einer Nadel zeigte sich, dass der frühere Inhalt verschwunden und ebenfalls durch die gelbe Ferrocyankaliumlösung ersetzt war. Aehnliche Resultate fanden sich bei den Ferrocyaneisen- und Silikatmembranen.

Letztere wurden von Reinke (1875) besonders schön in der Weise erhalten, dass Stückchen verschiedener farbiger Salze, z. B. Kobaltchlorür, in eine auf 45° erwärmte verdünnte Wasserglaslösung eingeworfen wurden. Bei dem Eisensilikat änderte sich die Farbe von weiß zu graugrün, dunkelgrün bis schwarz.

Man kann die Frage aufwerfen, wie durch die Bildung einer äußerst dünnen Niederschlagsmembran die Oberflächenspannung verändert wird. Es wurde bereits früher gezeigt, dass Plateau'sche Oeltropfen in Wasser-Alkoholgemisch allmählich in Folge der Bildung einer festen Haut an der Oberfläche die vollkommene Kugelgestalt verlieren; es wurde ferner gezeigt, wie durch Aenderung der Oberflächenspannung an einzelnen Punkten der Flüssigkeitsoberfläche energische Bewegungserscheinungen auftreten, die unter der Bezeichnung »Contaktbewegungen« zusammengefasst wurden.

Solche Wirkungen machen sich nun auch bei künstlichen Zellen geltend, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass ein Theil der Bewegungserscheinungen der Wirkung des später zu besprechenden osmotischen Druckes zugeschrieben werden muss.

Gad (1878) hat beobachtet, dass Tropfen von fettsäurehaltigem Oel in Sodalösung ohne alle mechanische Einwirkung Emulsionen bilden können. Es schießen dabei von dem Oeltropfen Aestchen in die Flüssigkeit aus, welche in kleine Tröpfchen zerfallen, während gleichzeitig die umgebende Flüssigkeit in lebhafte wirbelnde Bewegung geräth. Quincke (1879) zeigte, dass die Ursache dieser Erscheinung darin begründet ist, dass die Oberflächenspannung an der Grenze von Olivenöl und Wasser um 84% sinkt, sobald in dem Wasser Seife aufgelöst wird. Bildet sich deshalb an einer Stelle der Oberfläche eines in Wasser befindlichen Oeltropfens Seife, wie dies durch Einwirkung der Sodalösung thatsächlich stattfindet, so sucht sich die entstehende Seifenlösung außerordentlich rasch auf der Oberfläche des Oeltropfens auszubreiten und verursacht dadurch die lebhafte wirbelnde Bewegung, durch welche auch das Abreißen der Tröpfchen bewirkt wird. Es bildet sich eine frische Oberfläche, die Erscheinung wiederholt sich u. s. w. Erfolgen solche Bewegungen bald da, bald dort an der Oberfläche des Oeltropfens, so geräth

derselbe, wie Gad beobachtet hat, in eine amöbenartige Bewegung. Dass sich die gebildeten Tröpfchen halten und eine dauernde Emulsion bilden, erklärt sich nach Quincke ebenfalls durch die Wirkung der Oberflächenspannung. Jedes Tröpfchen ist von einer dünnen Seifenmembran umschlossen. Gesetzt nun, man würde an irgend einer Stelle ein Loch in dieser anbringen, so dass die Oelfläche mit größerer Oberflächenspannung bloßgelegt wird, so wird eben durch diese große Oberflächenspannung der Seifenüberzug sofort von selbst wieder zusammengezogen. Aehnlich wie Seife, doch nicht in gleichem Maße, wirkt auch Gummi, daher dieser zur Herstellung von Emulsionen Anwendung findet.

Unter gewissen Verhältnissen unterbleibt die Bildung einer Emulsion, dagegen wachsen aus der Oeloberfläche eigenthümliche kolben- oder keulenförmige Verästelungen heraus, welche sich immer mehr verlängern und gegenseitig verschlingen wie ein Knäuel von Gedärmen. E. Brücke (1879) hat solche sogenannte Myelinformen, d. h. Formen, wie sie das

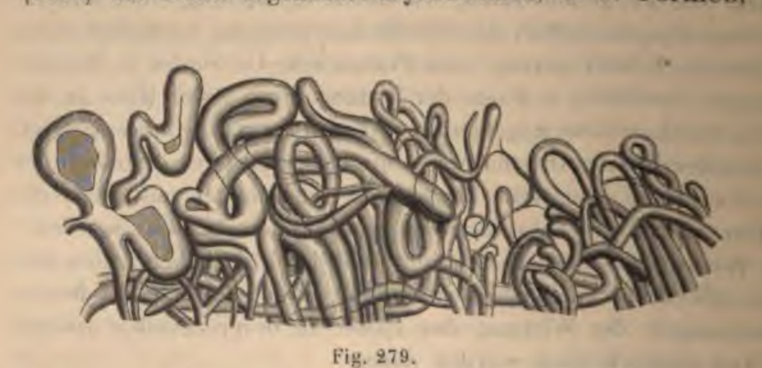


Fig. 279. Fig. 280.

in Wasser austretende Nervenmark bildet, beim Einbringen eines ölsäurehaltigen Oeltropfens in einen Tropfen Sodalösung mittelst des Mikroskops beobachtet. Er glaubt nicht, dass die Differenz der Oberflächenspannung allein ausreichend sei, das Phänomen zu erklären, da bei Anwendung von reinem Oel die Erscheinung kaum zu beobachten ist und nur deutlich hervortritt, wenn demselben Oelsäure zugesetzt wird. Indess wäre wohl denkbar, dass z. B. die Löslichkeit von Seife in Oelsäure und dergleichen noch eine Rolle spielen können. Schließlich wachsen die Seifenkrystalle bis zur Axe der kolbenförmigen Auswüchse in deren Inneres hinein und erzeugen im polarisirten Lichte schöne Farbenerscheinungen. Aehnliche Vorgänge lassen sich nach Brücke beobachten bei Anwendung von alkoholischem Eidotterextrakt und Wasser und bei Cholesterinkrystallen in Seifenwasser. Wird die letztere Mischung eingedampft, so giebt sie einfach beim Benetzen mit Wasser von Neuem Myelinformen. Das Eindampfen kann beliebig oft wiederholt werden. Höhere Temperatur befördert die Bildung der Myelinformen.

Ganz besonders schön sind die Bildungen, die (nach Famintzin, 1884) erhalten werden, wenn man einen Tropfen käuflicher Oelsäure in wässriges Ammoniak bringt. Fig. 279 zeigt einige solche Formen, die sich ausbildeten, als die Oelsäure noch Oel enthielt. Bei reiner Oelsäure entstanden merkwürdige gedrehte Schnüre, die in Folge der Durchsichtigkeit noch complicirter, ähnlich wie zopfartige Flechtwerke, erschienen. (Fig. 280.) (Beide Figuren nach eigener Beobachtung gezeichnet.)

d) Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus der Analogie des Krystallwachsthums bei physikalischen und chemischen Niederschlägen wurde gefolgert, dass auch bei letzteren der eigentliche Ausscheidungsprocess des neu entstandenen Körpers eine physikalische Fällung, eine Ausscheidung aus einer Lösung dieses Körpers sei. Im ersten Momente beim Zusammenmischen der beiden Reagentien ist eine solche Lösung noch nicht vorhanden, sondern eben nur eine Flüssigkeit, die nach den bisherigen Definitionen als Mischung der beiden Reagentien bezeichnet werden muss. Diese Mischung muss sich also in der Zeit vom Momente ihrer Herstellung bis zum Beginn der Krystallausscheidung spontan in eine Lösung des neuen Körpers verwandelt haben und man kann nun fragen, ob die Zeitdauer derartiger spontaner Umwandlungen von Flüssigkeiten sich thatsächlich beobachten lässt.

Versuche hierüber sind besonders in neuester Zeit in erheblicher Zahl ausgeführt worden und sie führten zu dem Ergebnis, dass die Zeit der Umwandlung meist äußerst kurz, in einzelnen Fällen aber doch genügend groß ist, um wenigstens exakte Messungen der Umwandlungszeit auszuführen. Die Geschwindigkeit ist wahrscheinlich in jedem Momente den gerade dann vorhandenen wirksamen Massen (Concentrationen, die Mischung als mechanisches Gemenge gedacht) proportional, doch bedingen Uebersättigungszustände manche Störungen.

Ein sehr bekanntes Beispiel ist die Darstellung von Kupferoxydul durch Mischen sehr verdünnter Zuckerlösung mit einer alkalischen, weinsauren Kupferoxydlösung, wie sie von Fehling*) angegeben wurde.

Urech (1882—1885) hat die Reaktion näher studirt und fand beispielsweise, dass bei Anwendung von Dextrose nach

13 Stunden:	11,24%	51 Stunden:	48,37%
28 -	28,65%	123 -	79,88%

*) Fehling'sche Lösung besteht aus 34,65 g Kupfervitriol, 200 cc Wasser, 173 g weinsaurem Natronkali, 480 cc Aetznatronlauge von 1,14 spezifischem Gewicht, die Mischung durch Zusatz von Wasser bis auf 1 Liter verdünnt.

reducirt waren. Verdünnung der Mischung auf das Sechsfache änderte die Geschwindigkeit nur wenig.

Bei Vermehrung des einen reagirenden Körpers wächst dagegen im Allgemeinen die Geschwindigkeit, aber in ungleichem Maße. Bei gleichzeitiger Vermehrung des alkalischen Lösungsmittels hat eine Vermehrung des Kupfers und Seignettesalzes einen nur geringen, die Geschwindigkeit vergrößernden Einfluss, eine Vermehrung des Zuckers dagegen einen großen. In der folgenden Reihe I waren reduktionsäquivalente Mengen Dextrose und Kupferseignettesalz, in II die dreifache Dextrosemenge wie bei I, in Serie III die dreifache Kupfersulfatseignettesalzmenge benutzt. Es waren reducirt nach:

	I.	II.	III.
12 Stunden	3,55 %	11,25 %	5,65 %
30 -	11,97 %	36,58 %	16,47 %
54 -	23,52 %	78,45 %	30,66 %.

Ein sehr hübsches Beispiel liefert, nach Liebreich (1886), ein Gemisch verdünnter Lösungen von Chloralhydrat und kohlensaurem Natron. Anfänglich ist dasselbe so hell und klar wie reines Wasser, allmählich aber beginnt es sich zu trüben und im Verlaufe von etwa einer Viertelstunde ist es vollständig milchig geworden, indem sich ein aus äußerst feinen Tröpfchen bestehender Niederschlag von Chloroform gebildet hat, der nur sehr langsam zu Boden sinkt.

Gießt man Lösungen von schwefliger Säure und Jodsäure zusammen, so erfolgt nach Verlauf einer bestimmten Zeit plötzlich Abscheidung von Jod, welches durch vorher beigemischte Stärke deutlich sichtbar gemacht werden kann. Dieser Zeitmoment lässt sich nach Landolt (1885 und 1886) sehr genau bestimmen und erweist sich als wesentlich von dem Mischungsverhältnis abhängig. Sind nämlich n Moleküle HJO_3 und m Moleküle SO_2 auf je ein Molekül Wasser vorhanden, so lässt sich die Zeitdauer sehr nahe ausdrücken durch eine Formel von der Form

$$t = \frac{x}{m^z n^y}.$$

Vermuthlich ist in diesem Falle der Vorgang noch wesentlich complicirter, indem der Jodabscheidung noch ein anderer lange dauernder Process vorhergeht, der die Jodabscheidung erst möglich macht, dessen Natur uns indess bis jetzt noch verborgen ist.

Ein anderer sehr bekannter und ebensowenig völlig aufgeklärter Process, der oft erst nach Stunden oder Tagen eintritt, ist das plötzliche Gelatiniren von Kieselsäurelösung, wie sie erhalten wird durch Vermischen verdünnter Lösungen von Wasserglas und Salzsäure oder (nach Grimaux) durch Erhitzen von (8 g) Methylsilikat mit (200 g) Wasser etc.

Analoge Erscheinungen beobachtet man bei Ferrihydrat. Beim

Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Eisenchlorid (ein Molekül) und Natriumalkoholat (sechs Moleküle) bildet sich (nach Grimaux 1884) unter Ausscheidung von Chlornatrium eine dunkelbraune Lösung von Eisenalkoholat, welche beim Verdünnen mit Wasser in Lösung des colloidalen Ferrihydrats übergeht. Durch Erwärmen wird diese Lösung zum Gerinnen gebracht, die Coagulation erfordert aber um so längere Zeit und um so höhere Temperatur, je verdünnter die Lösung ist.

Grimaux (1884) ist der Ansicht, dass das Gelatiniren ein chemischer Process ist, welcher auf Wasserabspaltung beruht. Lösliche Kieselsäure hätte z. B. die Formel $Si(OH)_4$, beim Gelatiniren entsteht dagegen die Verbindung $Si(OH)_3 - O - Si(OH)_3$.

Aehnlich hätte lösliches Eisenoxydhydrat die Formel: $Fe_2(OH)_6$, unlösliches: $Fe_2(OH)_5 - O - Fe_2(OH)_5$.

Gerade so wie die Aetherbildung bei niedrigen Temperaturen viel Zeit beansprucht, so auch das Coaguliren. Durch Erwärmen würden beide Processe befördert.

Der Einfluss der Zeitdauer chemischer Reaktionen macht sich auch zuweilen in der Weise geltend, dass bei rascher Mischung andere Produkte entstehen als bei langsamer. Ein Beispiel bildet die für Bestimmungen des spezifischen Gewichts verwendete Rohrbach'sche Flüssigkeit, eine Lösung von Baryumquecksilberjodid. 100 Theile Jodbaryum und ca. 130 Theile Jodquecksilber werden rasch abgewogen, in einem trockenen Kochfläschchen gut durcheinander geschüttelt, mit ca. 20 ccm destillirtem Wasser versetzt und unter fleißigem Umrühren in einem Oelbade auf 150° bis 200° erhitzt. Schließlich wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein hineingelegter Epidotkrystall schwimmt, d. h. das spezifische Gewicht 3,57 bis 3,58 geworden ist. Wird diese Lösung rasch mit Wasser gemengt, so scheidet sich rothes Quecksilberjodid ab, welches sich nicht wieder auflöst. Wird aber über die Flüssigkeit vorsichtig eine Schicht Wasser gegossen und die Mischung der Diffusion überlassen, so bildet sich keine Ausscheidung.

e) Gallerten.

Den Niederschlagsmembranen nahe verwandt sind die Gallerten, welche beim plötzlichen Gerinnen einer Flüssigkeit entstehen. Während bei Niederschlagsmembranen der Niederschlag nur längs einer Fläche entsteht, bildet er sich beim Gerinnen allenthalben in der Flüssigkeit. Die entstandene Gallerte wäre also als schwammiges, von Flüssigkeit erfülltes Gerüst von fester Substanz zu betrachten, welches aus kleinen Partikelchen, »Tagmen« (nach Traube), besteht, die an einzelnen Punkten mit einander zusammenhängen und zwischen sich Poren, äußerst feine Kanälchen lassen, in welchen sich die Flüssigkeit befindet.

Frankenheim (1851) spricht sich darüber in folgender Weise aus:

»Die Gallerte sind Körper von eigenthümlichem Charakter. Im Zustande des Gleichgewichtes verhalten sie sich wie flüssige. Sie nehmen, sich selbst überlassen, die Form der Tropfen an und adhäriren an festen Körpern wie flüssige, und zwar mit einer Kraft, welche mit derjenigen der Flüssigkeiten, die ihnen in ihrer Zusammensetzung am nächsten stehen, nahe übereinstimmt. Aber die Bewegung, welche dieses Gleichgewicht herbeiführen soll, ist so träge und wird durch geringe Hindernisse so leicht aufgehalten, dass sie sich oft lange Zeit in Formen erhalten, die den reinen flüssigen fremd sind. Man kann ihnen, wenn sie dem festen Zustande nahe stehen, scharfe Kanten und Flächen geben, die dem Drucke ihres eigenen Gewichtes wenig nachgeben, und wenn sie dem flüssigen nahe stehen und sich wie diese horizontal stellen: so zeigt doch die Gestalt ihrer Tropfen, die Trägheit, mit der sie durch enge Oeffnungen fließen, und die Zähigkeit, mit der sie suspendirte, im spezifischen Gewichte abweichende Körper in ihrem Innern zurückhalten, dass sie durch eine der Reibung bei festen Körpern verwandte Ursache in ihren Bewegungen gehemmt sind.

»Sie lassen sich ferner zu Faden und Membranen spannen, die nur langsam zusammenfließen und sich beinahe wie feste Körper verhalten. Sie sind elastisch, biegen und verlängern sich unter zunehmendem Drucke und kommen in der Größe des Druckes, den sie ohne zu reißen tragen können, den festen Stoffen von gleicher chemischer Zusammensetzung nahe.

»Dieser Zwischenzustand kommt nicht bloß den anscheinend homogenen, glasartigen Stoffen, wenn sie erwärmt werden, zu, sondern auch einer großen Anzahl von deutlichen Aggregaten eines festen und eines flüssigen Stoffes. . . . . Um einer Flüssigkeit den Charakter einer Gallert zu verleihen, bedarf es nur einer kleinen Quantität eines fein vertheilten, von der Flüssigkeit leicht benetzten festen Stoffes von nahe gleichem spezifischem Gewicht, und je vollständiger diese letzten Bedingungen erfüllt werden, desto beständiger ist die Gallert und desto kleiner ist die zu ihrer Bildung nothwendige Menge des festen Körpers.« . . .

Man sieht hieraus, dass Frankenheim keinen Unterschied macht zwischen zähen, breiartigen Flüssigkeiten und eigentlichen Gallerten. Ein solcher Unterschied ist indess vorhanden und dürfte dadurch bedingt sein, dass die Tagmen der Gallerten fest mit einander verwachsen sind, also ein zusammenhängendes Gerüst darstellen, welchem eine gewisse Verschiebungselasticität zukommt, so dass sie sich in mancher Hinsicht wie feste Körper verhalten, während dagegen die festen Theilchen in einer breiigen Flüssigkeit außer Contakt stehen, ja geradezu

durch die Flüssigkeit, welche als Schmiermittel dient, vor direkter Berührung geschützt werden. Ein Brei zeigt deshalb meist keine Spur von Verschiebungselasticität, sondern nur innere Reibung.

Ganz fehlt die Verschiebungselasticität den breiartigen Körpern, wenn sie hinreichend fest sind, übrigens nicht, so dass es begreiflich erscheint, dass Frankenheim (1860) Körper wie Fette, Seife und Kautschuk auf gleiche Stufe stellte.

Guthrie (1875 und 1876) betrachtet die Gallerten als Aggregate äußerst kleiner Zellen, bestehend aus einer festen elastischen Membran und einer das Innere ausfüllenden Flüssigkeit. Man könnte sich also ein Bild einer Gallerte etwa in der Weise verschaffen, dass man mit Wasser gefüllte Kautschukblasen mit einander in feste Verbindung bringt. Rührt man eine Gallerte durch, so werden die Zellwandungen zerrissen und der Körper verwandelt sich in einen Brei.

Eine der bekanntesten Gallerten ist die schon oben erwähnte Kieselsäuregallerte. Frankenheim bemerkt bezüglich derselben:

»Die Kieselerde ist so fein vertheilt, dass sie durchs Filtrum geht. Sie zieht sich aber bei der Entweichung des Wassers allmählich zusammen und bildet eine anfangs zähe, wasserreiche Gallerte, die endlich zum Stein erhärtet. Der natürliche, von Quarztheilen und anderen Beimengungen freieste Opal enthält immer noch 10 Procent, d. h. etwa ein Viertel seines Volumens, nicht chemisch beigemischtes, sondern bloß die Zwischenräume füllendes Wasser, und ein von Ebelmen dargestellter, sehr reiner Opal gegen 22 Procent, d. h. etwa ein Drittel seines Volumens, Wasser. Die Räume, welche das Wasser im Opal oder Hydrophan ausfüllt, sind so klein, dass die Masse ihre Durchsichtigkeit nicht verliert. Einige Opalarten, z. B. der Tabashir, bleiben sogar durchsichtig, wenn das Wasser entfernt ist, und nur das für einen festen Körper sehr niedrige und nach den Varietäten veränderliche Brechungsverhältnis dieser Körper zeugt von der Anwesenheit der sehr kleinen, aber dennoch einen so ansehnlichen Raum einnehmenden Höhlungen.«

Behrens (1871), welcher eingehende mikroskopische Studien am Hydrophan ausführte, schreibt darüber:

»Sollen hydrophanische Präparate (Dünnschliffe) ihre Durchsichtigkeit behalten, so darf man sie nicht vor dem Einlegen in Canadabalsam trocknen, auch nicht etwa mit Benzin tränken, sie müssen in vollständig durchnässtem Zustande mit Canadabalsam bedeckt und nun durch anhaltendes Erhitzen vom aufgesogenen Wasser befreit werden. Hat man mit Benzin getränkte oder trockene Hydrophane in Canadabalsam eingelegt (trockene Hydrophane schäumen dabei noch nach viertelstündigem Erhitzen), so zeigen sich dieselben merkwürdigerweise in erwärmtem Zustande höchst pellucid, werden aber beim Erkalten allmählich

fast undurchsichtig, nicht anders, als ob sie mit Wachs getränkt wären. . . ,

»Man sollte denken, dass Färbeversuche am geeignetsten wären, über die Beschaffenheit und Vertheilung der Poren Aufschluss zu geben; sie lehren aber durch die an reinen Hydrophanen auftretende gleichmäßige oder äußerst fein gekörnte Färbung nur, dass dieselben sehr klein und gleichmäßig vertheilt sein müssen. . . .

»Der Farbenschiller des Opal ist durch eingeschlossene fremde Lamellen zu erklären. Man kann ihn bis zu gewissem Grade nachahmen dadurch, dass man Glashäutchen, wie man sie erhält, wenn eine am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre möglichst rasch bis zum Zerplatzen aufgeblasen wird, in ein Gemisch von Dextrinlösung und Glycerin einrührt, dessen Brechungsexponent dem des Flussspaths nahe gleich ist.«

Mit der complicirten Struktur der gallertartigen Körper stehen jedenfalls auch ihre eigenthümlichen Eigenschaften in Zusammenhang.

Wie complicirt das Verhalten von Körpern, die aus festen und flüssigen Theilchen zusammengesetzt sind, sein kann, zeigen namentlich die Versuche von Osborne Reynolds (1885 und 1886). Wurde ein etwa 3 Liter haltender Kautschukballon mit Hahn mit Sand und Wasser gefüllt und dann mit dem Hahn mit einem Wasserbehälter in Verbindung gesetzt, so konnte er zwischen zwei Platten gepresst leicht platt gedrückt werden, wenn der Hahn offen stand; dagegen brachte selbst eine Belastung mit 100 kg keine erhebliche Deformation hervor, wenn der Hahn geschlossen war, sie erfolgte aber sofort, wie der Hahn geöffnet wurde. Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens ist darin zu suchen, dass ursprünglich die Sandkörner möglichst dicht bei einander, somit die Zwischenräume möglichst klein waren. Wenn man sich nun einen Haufen von Kugeln denkt, so ist klar, dass nur eine Anordnung derselben diesem Zustande größter Dichtigkeit entspricht. Wird nun der Kugelhaufen gepresst und dadurch deformirt, so müssen die Zwischenräume größer werden, wie Reynolds experimentell auch dadurch zeigte, dass er Schrotkörner in einen mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stehenden Kautschuksack brachte und zunächst möglichst dicht zusammenrüttelte. Jede Deformation des Sackes bewirkte dann ein Sinken des Manometers. Wurde der, mit Wasser und Sand gefüllte Kautschukballon mit einem mit Wasser gefüllten Trichter verbunden, so sank das Wasser in diesem bei jeder Deformation bis zu einer gewissen Grenze. Im Maximum wurde $^1/_2$ Liter Wasser eingesaugt. Bei noch stärkerer Deformation trat Wasser aus bis zu einer zweiten Grenze, von welcher an aufs Neue eingesaugt wurde. Wurde der Ballon in eine beliebige Form gedrückt und dann der Hahn geschlossen, so verhielt er sich wie ein ganz starrer Körper, behielt also die angenommene Form.

Reynolds macht noch auf eine damit in Zusammenhang stehende Beobachtung aufmerksam, die man leicht beim Gehen in nassem Sande machen kann, wie er am Meeresstrande bei fallender Fluth vorhanden ist. Wenn der Fuß auf den Sand drückt, so wird die umgebende Sandmasse aufgetrieben und wird dabei ganz trocken, da sich die Zwischenräume zwischen den Sandtheilchen vergrößern und das Wasser nicht hinreichend rasch nachdringen kann. Beim Heben des Fußes zieht sich umgekehrt der Sand wieder zusammen und bedeckt sich mit Wasser, da das angezogene Wasser nunmehr überflüssig ist und wieder frei wird.

Aggregate von festen und flüssigen Körpern müssen ferner bedeutende Nachwirkungen zeigen.

Es seien z. B. zwei gleiche Cylinder mit wasserdicht schließenden, verschiebbaren, gleichschweren Kolben durch eine sehr lange Capillarröhre mit einander verbunden. Die Kolben mögen vorläufig in ungleicher Höhe festgehalten und der Raum unter ihnen mit Wasser gefüllt werden. Giebt man nun die Kolben frei, so werden sie scheinbar im Gleichgewichte sein. Nichtsdestoweniger werden sie aber allmählich, in dem Maße, als Wasser aus dem einen Cylinder in den andern durch die enge Röhre hindurchsickert, sich verschieben und erst nach relativ langer Zeit wird der wahre Gleichgewichtszustand erreicht sein.

In diesem Falle ist freilich sofort klar, dass eine treibende Kraft vorhanden ist, welche nicht durch eine gleichgroße compensirt wird, so

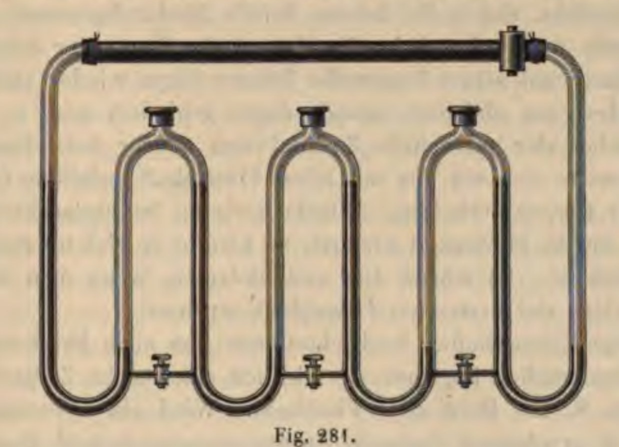


Fig. 281.

dass der Gleichgewichtszustand nur ein scheinbarer sein kann. Maxwell giebt einen Apparat an, dessen Wirkung ein Gleichnis der elektrischen Nachwirkung bilden soll, insofern sich, falls der innere Bau nicht bekannt ist, das Vorhandensein einer treibenden Kraft nicht sofort erkennen lässt. Derselbe ist in etwas modificirter Form in Fig. 281 dargestellt. Die Enden eines horizontalen Schlangenrohres sind durch eine

horizontale gerade Röhre mit einander verbunden. In letzterer befindet sich ein durch äußere Kräfte verschiebbarer Kolben (in der Figur eine den Schlauch quetschende Klemme). Die untere Hälfte des Schlangenrohres ist mit Quecksilber, der übrige Hohlraum mit Wasser angefüllt. Verschiebt man den Kolben, so verschiebt sich auch die Flüssigkeit. In allen Windungen der Schlangenröhre bilden sich Niveaudifferenzen. In dem Maße aber, als durch die feinen Röhrchen, welche unten die Windungen mit einander verbinden, Quecksilber durchsickert, verschwinden die Niveaudifferenzen in der Mitte und es bleibt nur die zwischen Anfang und Ende der Schlangenröhre. Wird nun aber auch letztere durch Zurückschieben des Kolbens wieder beseitigt, so könnte es scheinen, dass alsdann der anfängliche Gleichgewichtszustand wieder erreicht sei, thatsächlich aber entstehen nun in den Windungen neue Niveaudifferenzen, und in dem Maße, als das Quecksilber durch die feinen Röhrchen zurücksickert, bildet sich nun aufs Neue eine Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende aus, die nur durch abermalige Verschiebung des Kolbens beseitigt werden kann, worauf sich der Vorgang mit immer abnehmender Stärke wiederholt.

Würde man einen Schwamm, dessen Poren mit einer sehr zähen Flüssigkeit angefüllt sind, zu strecken suchen, so würde der Gleichgewichtszustand nicht sofort erreicht, sondern es würde geraume Zeit dauern, bis die träge Flüssigkeit, so wie es der Druckvertheilung im Innern entspricht, durch die feinen Kanäle hindurchgepresst wäre und ebenso würde umgekehrt beim Nachlassen des Zuges der Schwamm in Folge der Elasticität seiner Fasern die frühere Form wieder einzunehmen suchen, indess aus gleichem Grunde daran gehindert sein, so dass erst ganz allmählich der anfängliche Zustand sich wieder herstellen könnte. Aehnlich müsste sich ein aus mit zäher Flüssigkeit gefülltem Zellgewebe bestehender Körper verhalten. Würde derselbe im gestreckten Zustand abgekühlt, bis die Flüssigkeit erstarrt, so könnte er sich überhaupt nicht mehr contrahiren. Es würde dies erst eintreten, wenn man wieder bis zum Schmelzen der erstarrten Flüssigkeit erwärmt.

Derartige Eigenschaften beobachtet man nun auch bei Körpern, von denen wahrscheinlich ist, dass sie wirklich eine solche Zellstruktur besitzen, so z. B. bei Horn oder Fischbein. Wird ein U-förmiges Stück Fischbein im erwärmten Zustande zusammengebogen und dann wieder sich selbst überlassen, so kehrt es nur ganz allmählich wieder zu seiner früheren Form zurück. Wird es im gebogenen Zustand abgekühlt, so nimmt es seine frühere Form überhaupt nicht wieder an.

Ganz besonders eingehend hat man die elastische Nachwirkung bei Kautschuk untersucht. Belastet man einen vertikal hängenden Kautschukfaden durch unten angehängte Gewichte, so tritt scheinbar nach

Herstellung der elastischen Verlängerung ein Gleichgewichtszustand ein, thatsächlich verlängert sich aber der gespannte Körper immer noch und bei Untersuchung nach einiger Zeit wird sich finden, dass das belastete Ende wieder tiefer steht als zuvor. Freilich wird allmählich diese nachträgliche Verlängerung immer geringer und schließlich unmerklich. Entlastet man nun den Draht oder Faden, so kehrt er ebenfalls nicht sofort in seinen früheren Zustand zurück, sondern nach geraumer Zeit nach Wegnahme der Gewichte beobachtet man immerfort Contraktion, welche ebenso allmählich langsamer und langsamer wird.

F. Kohlrausch (1876) beobachtete bei einem Kautschukfaden, welcher durch Gewichte gespannt wurde, dass nach der ersten halben Sekunde die elastische Verlängerung nur 15 mm betrug und allmählich bis auf 76 mm stieg. Er schliesst hieran die Bemerkung: »Hiernach dürfte man zweifelhaft werden, ob für den Kautschuk überhaupt eine Theilung der elastischen Formänderungen in plötzliche und nachwirkende statthaft ist.«

Eine andere eigenthümliche Eigenschaft der elastischen Nachwirkung bei Kautschuk, die gleichfalls von F. Kohlrausch zuerst beobachtet wurde, ist die Superposition von zwei oder drei Nachwirkungen. Wurde z. B. ein Kautschukfaden zunächst nach links gedrillt, nach einiger Zeit für kurze Zeit nach rechts, dann nochmals für kurze Zeit nach links und nun losgelassen, so drehte er sich zunächst entsprechend der letzten Drillung, kam dann zum Stillstand, bewegte sich nach der entgegengesetzten Richtung, kam abermals zum Stillstand und bewegte sich wieder gemäß der ersten Drillung.

Kohlrausch bemerkt hierzu: »Diese Versuche wird jeder leicht wiederholen können. Sehr geeignet für dieselben ist, wegen seiner colossalen Nachwirkung, auch ein Wachsstab (von einem Wachsstock abgeschnitten), den man biegt.

»Selbstverständlich muss man die Verhältnisse der Dauer und Größe der Deformationen geeignet auswählen, um die Umkehrbewegungen zu erhalten; sonst entstehen nur Curven mit Wendepunkten. . . .

»Ich kenne wenig so überraschende Vorgänge, wie diese freiwilligen Bewegungsänderungen eines leblosen Körpers. Wenn schon die ganze elastische Nachwirkung höchst merkwürdig erscheint und bis jetzt keine befriedigende physikalische Erklärung gefunden hat, so fordert dieses gleichzeitige Bestehen mehrerer Nachwirkungen in einem und demselben Körper unbedingt eine Abänderung der Vorstellungen, welche der gegenwärtigen Elasticitätstheorie zu Grunde liegen. Durch die freiwillige Umkehr der in einer Richtung stattfindenden Gestaltsänderung in die entgegengesetzte Richtung wird direkt bewiesen, dass mit einer und derselben äußeren Gestalt verschiedene Anordnungen der Moleküle verbunden sein können, und dass es Kräfte der Elasticität giebt, welche die

Gestalt eines Körpers zeitweilig von seiner Gleichgewichtslage entfernen können.«

Möglicherweise könnten diese Superpositionserscheinungen dadurch bedingt sein, dass durch die spätere rasche Deformation des bereits langsam deformirten Stabes eine wesentlich andere Deformation erzeugt wird, als durch die vorausgehende langsame Deformation, so dass gar kein Grund vorhanden ist, weshalb sich die entgegengesetzten Deformationen aufheben und nicht superponiren sollten.

Hesehus findet, dass die Nachwirkung bei Contraktion wesentlich abhängig ist von der Geschwindigkeit der vorhergegangenen Dilatation. Wird ein Kautschukstreifen rasch gedehnt und sofort wieder losgelassen, so ist eine merkliche Nachwirkung nicht zu beobachten, sie tritt aber um so stärker auf, je langsamer zuvor die Dehnung erfolgt oder auch, wenn der Körper rasch gestreckt wurde, je länger er im gestreckten Zustande gehalten wird.

Die Aenderung der Nachwirkung mit sinkender Temperatur kann man sich dadurch bedingt denken, dass durch Abkühlung sich aus der die Zellen erfüllenden Flüssigkeit feste Masse abscheidet, welche die Poren verstopft und die innere Reibung hierdurch vermehrt. In der That beobachtete F. Kohlrausch (1876), dass mit sinkender Temperatur die Nachwirkung so sehr zunahm, dass schon bei + 7,6° die ganze durch ein Gewicht hervorgebrachte Verlängerung nach der Wegnahme desselben zunächst bestehen blieb und erst ganz allmählich verschwand.

Wird ausgedehnter Kautschuk auf irgend eine Weise schnell abgekühlt, so zieht er sich nach Page (1847) und Tait (1879) nicht mehr zusammen. Es geschieht dies aber wieder, wenn man ihn auf 21° erwärmt.

Würde man einen zelligen Körper im gestreckten Zustande erwärmen, so müsste er sich contrahiren, da sich die Flüssigkeit in den Zellen stärker ausdehnt als deren Wandungen, so dass die ellipsoidisch gestreckten Zellen sich der Kugelgestalt nähern müssten, wodurch sie sich in der Richtung der größten Axe, d. h. in der Richtung der Streckung contrahiren. Wird belasteter Kautschuk erwärmt, so contrahirt er sich in der That in der Richtung des Zuges und dehnt sich in den Querrichtungen aus, das Volumen im Ganzen nimmt zu.

Bereits 1867 hat Govi die Theorie aufgestellt, dass diese eigenthümliche Erscheinung durch die in der Kautschukmasse enthaltenen Luftblasen bedingt sei, was aber von verschiedenen Physikern*) widerlegt wurde. Die obige Theorie der Zellstruktur st meines Wissens noch nicht geprüft worden.

---

*) Siehe Hesehus, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 103, 1884.

Schmulewitsch (1871) hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass der Kautschuk ebenso wie alle andern Körper sich in Wirklichkeit auch im gespannten Zustande durch Erwärmen ausdehne und dass die beobachtete Contraktion nur bedingt sei durch ein Wachsen des Elasticitätsmoduls mit der Temperatur. Durch eingehende Messungen haben Lebedeff (1881), Russner (1882) und Grätz (1886) diese Vermuthung bestätigt. Grätz kommt ferner zu dem Ergebnis, dass, wenn ein Kautschukfaden im gespannten Zustande erwärmt, dann entlastet und schließlich wieder auf seine Anfangstemperatur abgekühlt wird, derselbe nicht auf seine ursprüngliche Länge zurückkomme, sondern länger bleibe. Ebenso wurde auch ein unbelasteter Kautschukfaden durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen immer länger, eine Erscheinung, die in den von Joule (1860) erhaltenen Zahlen zu Tage tritt.

Russner ist der Ansicht, dass das eigenthümliche thermische Verhalten des Kautschuks mit der durch die Dehnung hervorgebrachten Anisotropie zusammenhänge, dass sich also gespannter Kautschuk ähnlich wie ein anisotroper Krystall verhalte*).

Verdunstet aus den Poren eines gallertartigen Körpers die Flüssigkeit, was natürlich an der Oberfläche rascher geschieht als im Innern, so treten Spannungen auf, die sich durch interessante Polarisationserscheinungen kundgeben.

Derartige Erscheinungen haben bereits Brewster und Nörremberg bei Gelatinetafeln beobachtet.

Bertin (1878) goss eine concentrirte warme Lösung von Gelatine auf eine zuvor mit Ochsengalle abgeriebene**), genau horizontal gestellte Glasplatte, an welche ein Rand von Papier angeklebt war, um das Ablaufen der Lösung zu verhindern. Die Dicke der Blättchen betrug etwa $^1/_4$ bis $^3/_4$ mm. Sie besaßen eine ziemlich starke negative Doppelbrechung, welche beim Uebereinanderschichten mehrerer Blättchen besonders stark hervortrat.

Auf solche Weise erhielt Bertin auch Tafeln, welche im convergenten Lichte das einaxige Interferenzbild mit schwarzem Kreuz zeigten, und Klocke konnte durch Uebereinanderschichten von mehreren käuflichen Gelatinetafeln sogar zwei Farbenringe erhalten. Seine übrigen Versuche beschreibt Klocke (1881) in folgender Weise:

»Das von mir bei der Darstellung solcher Gelatine-Präparate jetzt eingehaltene Verfahren ist folgendes: Auf einer Glastafel mit Holzrahmen vertheile ich eine Anzahl aus 5 mm hohen Blechstreifen zusammenge-

*) Ueber die optische Anisotropie des gespannten Kautschuks siehe Kundt, Pogg. Ann. **151**, 125, 1874.

**) Das Bestreichen der Glastafel mit Ochsengalle ist nöthig, um das Anhaften der Gelatine zu verhindern.

bogener Rähmchen von 3—4 cm Durchmesser und gieße eine klare, warme, starke Gelatinelösung bis zur Höhe von 8—10 mm auf. Nach dem Gerinnen der Masse führe ich einen Schnitt rings um jedes Rähmchen und hebe es, mit einem sehr elastischen stählernen Malerspachtel darunterfahrend, durch einen glatten Schnitt von der Glastafel ab. Nach dem langsamen Eintrocknen, bei welchem die Rähmchen nur seitlich gestützt sein dürfen (zu welchem Zweck sie kleine Handhaben besitzen), erhalte ich auf diese Weise Platten, welche durch Anhaften der Gelatine an das Rähmchen sich während des Erhärtens nicht frei contrahiren konnten und sich deshalb in seitlich gespanntem Zustande befinden.

»Je nach der Stärke der angewandten Lösung fallen die getrockneten Platten dünner oder dicker aus. In dünnen Platten reducirt sich das von mir bis jetzt ausschließlich zweiaxig erhaltene Axenbild auf die dunkeln Hyperbeln in hellem Grunde, wenn die Axenebene einen Winkel von 45° mit den Polarisationsebenen des Apparates macht; wird die Axenebene in einen Nicolhauptschnitt gedreht, so gehen die Hyperbeln in das bekannte schwarze Kreuz über. Bei dickeren Platten kommen aber bunte lemniskatenähnliche Curven und endlich auch die inneren kleinen Ringe um die Axenpunkte hinzu.

»Beim Verschieben der Platte bemerkt man, dass die Größe des Axenwinkels, gewöhnlich in der Richtung von der Mitte nach den Rändern, stetig zunimmt, wie ich es an Idokras- und Apophyllitplatten beschrieben habe. An manchen Stellen bleibt die Lage der Axenebene merklich dieselbe, in andern Theilen springt diese Ebene beim Verschieben des Präparates plötzlich in eine andere Richtung um, wie beim Uebergang in ein anderes Feld bei Krystallplatten. Endlich kommen auch Partien mit stetiger Aenderung der Lage der Axenebene vor, andererseits aber auch ganz homogen dilatirte Stellen, in welchen man das Präparat ohne Veränderung des Interferenzbildes verschieben kann, wie bei einem normalen Krystall.

»Die direkte Abhängigkeit der Felderthcilung der Gelatineplatten von der Form des angewandten Rahmens ist schwer nachzuweisen, weil die Gelatine nicht ganz gleichförmig eintrocknet und sich vom Rahmen hier und da ablöst. Doch lässt sich die Einstellung der Axenebene parallel oder senkrecht zu den Seiten des Rähmchens an vielen Stellen der Präparate verfolgen.

»An dickeren Platten findet man Stellen, an denen das Axenbild sich unsymmetrisch verschiebt, undeutlich wird oder ganz verschwindet. Es sind das theils Partien der Platte, an welchen die erste Mittellinie nicht die Plattennormale ist, theils nicht homogen dilatirte Stellen, an welchen die Orientirung des Elasticitätsellipsoides von einem Theilchen zum andern bedeutend und unregelmäßig wechselt.

»Sind die Gelatine-Präparate vollständig erhärtet, so kann man den ihre Spannung im weichen Zustande bewirkenden Rahmen entfernen, ohne die Interferenzerscheinungen des Präparates dadurch zu beeinflussen. Auch beim Zerschneiden behält dann jeder abgetrennte Theil die Doppelbrechung, welche er im Zusammenhange mit der ganzen Platte besaß.«

Nicht alle gallertartigen Stoffe scheinen die Doppelbrechung beim Eintrocknen gleich auffallend zu zeigen. So bemerkt Behrens (1871):

»Lässt man auf dem Objektträger Tropfen eines dicken Dextrinschleimes von 1—5 mm Durchmesser bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen, so zeigt sich an den kleineren meist gar keine, an den größeren nur schwache Doppelbrechung, während größere Massen dabei stark doppeltbrechend werden.«

f) Zersetzungsfiguren.

Die durch Auflösung eines Krystalls (oder amorphen Körpers) entstandene Flüssigkeit kann übersättigt sein bezüglich einer andern Substanz, d. h. die Fähigkeit besitzen, Krystalle derselben zum Wachsen zu veranlassen. Ebenso wie beim Erzeugen einer übersättigten Lösung durch Mischen zweier Flüssigkeiten kann auch in diesem Falle, beim Lösen eines festen Körpers, spontane Krystallisation der Lösung eintreten, so dass da und dort neue Kryställchen der zweiten Substanz entstehen, während die der ersten sich auflösen.

Besonders intensiv erfolgt alsdann die Auflösung der ersten Substanz in den Höfen der Krystalle der zweiten, weil dort, wie früher nachgewiesen, die Lösung minder übersättigt bezüglich der zweiten, also mehr untersättigt bezüglich der ersten Substanz ist.

Der intensiven Auflösung der einen Substanz entspricht andererseits ein einseitig intensives Wachsthum der andern, insofern die entstandene übersättigte Lösung ein stärkeres Concentrationsgefälle nach der Richtung hervorbringt, wo die sich auflösende Substanz liegt, so dass ein dahin gerichteter Auswuchs entsteht, der sich um so rascher vergrößert, je geringer die Distanz wird.

Die labilen Krystalle werden so nach und nach von den stabilen unter Vermittelung des Lösungsmittels »aufgezehrt« und, wenn die Masse eines labilen relativ groß ist, bohren sich die stabilen Krystalle in die Vertiefungen hinein, ganz ähnlich wie z. B. Bohrmuscheln in Gesteine.

Fig. 282.

1) Silbersulfat. — Bringt man zu Krystallen von salpetersaurem Silber concentrirte Schwefelsäure, so entstehen bald an einzelnen Punkten Krystalle dieses Salzes, rings

um welche sich Höhlungen in dem Krystall von salpetersaurem Silber bilden. (Fig. 282, S. 535.) (O. L. 1877.)

2) Kochsalz. Die ersten Beobachtungen über das »Aufzehren« hat wohl Ehrenberg (1835) gemacht. Er beschreibt sie in folgender Weise: »Wenn ich Kochsalzauflösungen bei sehr starker Vergrößerung betrachtete, so bemerkte ich häufig eine sehr auffallende Erscheinung. Es bildeten sich nämlich am Verdunstungsrande sechsseitige, oft ganz regelmäßige Tafeln, und aus ihnen schossen immer wieder andere scheinbar hervor, oder vielmehr es setzten sich mit großer Schnelligkeit immer neue an die alten an. Mitten in diesen sechsseitigen sehr zarten, oft großen Tafeln entstand dann plötzlich an irgend einer Stelle, ein, wie durch einen elektrischen Funken erregter Punkt, welcher die Massen der Tafeln um sich her auflöste und an sich zog. Sehr bald erkannte ich in ihm einen kleinen, mit unbegreiflicher Schnelligkeit wachsenden Cubus, welcher sich genau in dem Maße vergrößerte, als die sechsseitigen Tafeln sich verkleinerten, oder durch Substanzverlust ausbuchteten. Eine Zeit lang war ich nicht im Stande diese Erscheinung willkürlich hervorzurufen, allein ich fand sie späterhin in einer Art wieder, wie sie noch viel auffallender und beständig herbeizuführen war. Dies war beim Verdunsten von Seewasser, sowohl der Ostsee als der Nordsee.

»Bringt man einen sehr kleinen und flachen Tropfen Seewasser auf einer Glastafel unter das Mikroskop, so krystallisirt sehr bald das darin aufgelöste Salz in verschiedenen Formen nach den verschiedenen Arten. Eine dieser Arten und Formen sind außerordentlich zarte, sechsseitige Tafeln, oft etwas dendritisch. Fixirt man da, wo sie noch wachsen, eine einzelne, so bemerkt man die Erscheinung allemal, und zwar ist sie so allgemein, dass beim völligen Verdunsten alles freien Wassers nie und nimmer sechsseitige Tafeln übrig bleiben, sondern alle verwandeln sich in Cuben, aber so, dass die Tafelform sich völlig wieder auflöst und neu gestaltet. Ich war der Meinung, dass ich wohl zwei verschiedene Salze vor mir habe, und deshalb versuchte ich chemisch reines Kochsalz in destillirtem Wasser aufgelöst. Auch hier fand ich dieselbe Erscheinung, nur nicht so häufig, sondern gewöhnlicher schossen sogleich Cuben an. Besonders bemerkenswerth scheint mir, dass die Verwandlung der Krystallform mit genauer Benutzung und Aneignung derselben materiellen Theile verbunden ist. Es bleibt von den Tafeln nicht ein anderes Salz übrig, das für sich krystallisirt, sondern ihre ganze Substanz verwandelt sich in einen oder mehrere an Masse gleichwerthige Cuben. Die sechsseitigen Tafeln, welche das Kochsalz bei sehr niedriger Temperatur bildet, und welche von Prof. Mitscherlich erläutert worden sind, zeigen in der Form Aehnlichkeit; allein die Verhältnisse erscheinen dort anders. Hier war die Temperatur die gewöhnliche Lufttemperatur des

Sommers oder der Stube im Winter. Sollte die Verdunstung am Rande des Tropfens so sehr beschränkte Kälte erzeugen?

»Sollte es verschiedene Cohäsionszustände geben, welche durch überwiegende Anziehung eine Umwandlung von Krystallformen bedingen? Ist der Wassergehalt der Tafeln die Ursache der Veränderung?«

Marchand (1841), der ähnliche Versuche bei andern Substanzen ausführte, glaubte, dass die von Ehrenberg beobachteten eigenthümlichen Aenderungen der Krystalle lediglich Habitusänderungen seien. Richtiger urtheilte hierüber Frankenheim, der die Resultate Ehrenberg's voll bestätigt. Er schreibt hierüber:

»Bei —8° C. krystallisirt das Salz in rhombischen Tafeln von ungefähr 136°, deren spitze Winkel gewöhnlich stark abgestumpft sind, so dass eine sechsseitige Tafel von 112° und 136° entsteht, die, wie sich aus ihren Randflächen ergiebt, dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehört. Es ist das von Mitscherlich analysirte und beschriebene Hydrat. Zwischen den Sechsecken liegen kleine Quadrate. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Masse der Quadrate und schon bei 2° bis 3° unter 0° sieht man einige Zeit, nachdem der Tropfen trocken geworden ist, bloß Quadrate mit ihren Abänderungen.

»Verfolgt man das Fortschreiten der Krystallisation bei sehr flachen Tropfen genauer, so findet man, dass das Hydrat sich auch bei 15° und darüber bildet. Der Tropfen dunstet langsam ab; da bildet sich irgendwo ein fester Kern und wächst so schnell fort, dass binnen wenigen Sekunden ein mehrere Quadratlinien großer Raum mit dem krystallisirten Hydrate bedeckt ist. An der Grenze des Tropfens oder wo seine Tiefe sich merklich verändert, und wo ein Staubtheilchen oder eine Unebenheit im Glase das gleichmäßige Fortschreiten der Tafel stört, werden die Kanten des Sechsecks sichtbar, so dass die ganze Fläche mit einem Aggregat von Sechsecken, aber immer in vollkommen paralleler Lage und in stetigem Zusammenhange bedeckt wird.

»Das Hydrat ist jedoch sehr vergänglich. Es verwandelt sich entweder plötzlich in Kochsalz oder es zerfließt allmählich in dem gebundenen und dem noch freien Wasser und aus der dadurch entstehenden, wahrscheinlich stark übersättigten Lösung ziehen die benachbarten Kochsalzkrystalle die festen Theile allmählich an.

»Ein Punkt der sechsseitigen Tafeln wird undurchsichtig und von hier geht dann die Zerstörung aus, welche sich über alle stetig zusammenhängenden Krystalle erstreckt. Ein Staubtheilchen, welches das Hydrat bei seinem Fortwachsen trifft, reicht oft schon hin, den Kern der Zerstörung zu bilden, die daher zuweilen von mehreren Punkten ausgeht und ihr Werk ist bald vollendet, so dass man das Dasein des Hydrats

zuweilen nur an den durch seine Zerstörung getrübten Sechsecken und Rhomben des wasserfreien Salzes erkennt.«

3) Binitroorthokresol. — Wird eine kleine Menge der Substanz unter einem Uhrglas geschmolzen und alsdann mit Anilin umgeben, so entsteht überall an der Berührungsstelle der erstarrten Masse mit Anilin eine neue chemische Verbindung in Form röthlicher, ebenfalls nadelförmiger, beiderseits zugespitzter Krystalle von geringerer Dicke. Sehr deutlich kann man diese wesentliche Verschiedenheit beider Arten von Krystallen erkennen, wenn man erwärmt bis zum beginnenden Auflösen und wieder abkühlen lässt. Beide wachsen dann durch einen kleinen Zwischenraum getrennt ganz selbständig mit ihren charakteristischen Eigenschaften weiter. Bei den gelben (der ursprünglichenSubstanz) tritt hierbei nach längerem Stehen auch das Orthopinakoid auf. Löst man das Ganze in Alkohol, so krystallisiren daraus sowohl die gelben, wie auch die erwähnten röthlichen, außerdem auch noch sehr schöne prachtvoll rothe, dickere und kürzere, vollkommen scharf ausgebildete Krystalle, welche wahrscheinlich aus einer Molekülverbindung der Substanz mit Anilin bestehen, was sich indess nicht mit Entschiedenheit feststellen ließ. Enthält die Lösung nur wenig Anilin, so entstehen hauptsächlich gelbe Krystalle, rothgelbe dagegen bei relativ reichlichem Zusatz von Anilin. Setzt man zu einer anilinarmen gelbe Krystalle enthaltenden Lösung etwas Anilin zu, so werden die gelben Krystalle zerstört und besetzen sich gleichzeitig mit einem dichten Gewirr parallel gestellter, nämlich unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Längsaxe sich ansetzender rothgelber Krystalle. Wird dagegen eine Menge rothgelber Krystalle in viel Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten vorzugsweise gelbe Krystalle aus. Wurde die Lösung durch Erkalten bei ruhigem Stehen stark übersättigt, so gelang es zuweilen, wenn durch Verschieben des Deckglases die Krystallisation eingeleitet wurde, ausschließlich die rothe Form zu erhalten. Dass dieselbe schon zuvor in der Lösung fertig gebildet vorhanden war, konnte man deutlich an der entschieden röthlichen Farbe der letzteren erkennen. Etwa gleichzeitig neben den rothen entstandene gelbe Krystalle lösten sich vor denselben auf, wurde dagegen der Lösung noch etwas Anilin zugefügt, so bedeckten sich die rothen ebenso wie die gelben mit einem dichten Gewirr rothgelber Nadeln, sobald sie von dem zufließenden Anilin erreicht wurden. (O. L. 1881.)

4) Chlorbaryum. — Aus gemischten Lösungen von Chlorstrontium und Chlorbaryum entstehen zunächst Formen ähnlich den wasserärmeren Krystallen des Chlorbaryums, doch weit schöner ausgebildet, somit wahrscheinlich isomorphe Mischungen. Beim Abkühlen wandeln sie sich, namentlich beim Drücken oder Ritzen, sofort in ein Aggregat der gewöhnlichen Krystalle um. Eine Zwischenschicht bei der Umwandlung

ist nicht wahrzunehmen, so dass der Vorgang durchaus nicht den Eindruck macht, als ob eine Modifikation mit größerem Wassergehalt vorläge, sondern eine physikalisch isomere. (O. L. 1883.)

5) Tetramethylammoniumchlorid. — Aus der heißen wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid bilden sich zunächst salmiakähnliche Krystallskelette, welche einer würfelartigen Combination eines tetragonalen Prismas mit Basis entsprechen. Allmählich erscheinen neben denselben monosymmetrische Krystalle, von welchen sie schließlich aufgezehrt werden, so dass es den Anschein hat, als ob hier zwei verschiedene Modifikationen vorlägen. Direkte Umwandlung konnte indess nicht beobachtet werden, und so ist es wahrscheinlicher, dass die beiden Formen durch Wassergehalt der einen verschieden seien. Die monosymmetrische Form ist eine Combination von Prisma mit Klinodoma, zuweilen auch Orthopinakoid. Ein beobachteter Querschnitt zeigte Unsymmetrie der Winkel und Schwingungsrichtungen, wobei unentschieden bleibt, ob der Schnitt schief war oder das System asymmetrisch ist.

6) Kalisalpeter und Sibernitrat. — Bringt man heiß gesättigte Lösungen von $AgNO_3$ und KNO_3 mit einander in Berührung, so bleibt die Mischzone lange frei von Krystallisation, auf der Salpeterseite bilden sich rhomboedrische Skelette, welche sich sehr langsam umwandeln, auf der Silbernitratseite die gewöhnlichen Krystalle und schließlich entstehen in der Mischzone Krystalle eines Doppelsalzes (Fig. 283), welche die bereits ausgeschiedenen Krystalle theilweise aufzehren. (O. L. 1885.)



Fig. 283.

7) Quecksilberjodid. — Quecksilberchlorid und Jodkalium verhalten sich im trockenen Zustande völlig indifferent gegen einander, gelangen aber sofort zur Reaktion, wenn auch nur eine Spur von Feuchtigkeit hinzukommt. Es genügt in der That schon die sehr geringe Menge von Feuchtigkeit, welche in den gewöhnlichen Krystallen der genannten beiden Salze vorhanden ist, um beim Zusammenreiben derselben in einer Reibschale die rothe Farbe des Quecksilberjodids auftreten zu lassen. Die Feuchtigkeitsschicht verwandelt sich in eine übersättigte Lösung von Quecksilberjodid, welches daraus auskrystallisirt, während neue Mengen der beiden ursprünglichen Substanzen zur Lösung gelangen, worauf von neuem Jodidausscheidung stattfindet u. s. w., bis die Umwandlung die ganze Masse ergriffen hat. Nur durch äußerst sorgfältiges Trocknen lässt sich das Eintreten der Umwandlung, wenigstens bei gewöhnlichem Druck, verhindern*).

*) Unter Anwendung sehr starker Pressungen erhielt W. Spring auch bei Anwendung anscheinend wasserfreier Präparate Jodid. Vergl. Seite 234.

Aehnliches gilt auch von Doppelsalzen und analogen Verbindungen. Das mechanische Gemenge der Componenten stellt einen labilen Zustand der Materie dar und es genügt das Hinzufügen einer geringen Spur von Feuchtigkeit, um den Uebergang in den stabileren Zustand der chemischen Verbindung hervorzurufen und zu Ende zu führen.

Dies kommt zum Ausdruck bei Einwirkung eines der beiden Bestandtheile auf eine Lösung des Doppelsalzes, wie dies Rüdorff durch sorgfältige Messungen festgestellt hat.

Stets findet eine Verdrängung des einen Salzes durch das andere statt, indem sich dieses auflöst, während Doppelsalz ausfällt. Nachgewiesen wurde dies bei folgenden Paaren von Salzen: Kalium- und Kupfersulfat, Ammonium- und Zinksulfat, Ammonium- und Magnesiumsulfat, Ammonium- und Kupfersulfat, Ammonium- und Kupferchlorid, Ammonium- und Aluminiumsulfat, Ammonium- und Cadmiumsulfat, Ammonium- und Nickelsulfat, Lithiumsulfat und Kupfersulfat, Ammoniumsulfat und Lithiumsulfat, Chlorammonium und Chlorlithium, Natrium- und Cadmiumsulfat, Natrium- und Zinksulfat, Kalium- und Silbernitrat, Natriumnitrat und Natriumsulfat, Natriumsulfat und Ammoniumsulfat. Besonders auffallend gestaltete sich die Erscheinung bei Ammoniumsulfat und Kupfersulfat. Es genügt, ein Reagensglas mit der Lösung des Doppelsalzes zu füllen, einige Messerspitzen voll feingepulvertes Ammoniumsulfat hinzuzugeben und zu schütteln, um die Lösung nahezu zu entfärben.

In anderen Fällen, wo es sich nicht um Bildung eines Doppelsalzes handelt, wird durch Zusatz eines zweiten Stoffes zur Lösung nicht die Bildung einer Ausscheidung bewirkt, sondern vielmehr die Löslichkeit vergrößert, d. h. die Aufnahme neuer Mengen der ersten Substanz durch die Lösung möglich gemacht. Ein auffallendes Beispiel giebt Lidoff (1883). Anilin löst sich nur wenig in Wasser, ebenso umgekehrt Wasser in Anilin. Wird aber in dem Wasser salzsaures Anilin aufgelöst, so mischen sie sich bei genügender Concentration in jedem Verhältnisse. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Löslichkeit ebenfalls sehr befördert.

Auch H. Kopp (1840), Karsten (1841) und Mulder (1864) haben sich mit ähnlichen Untersuchungen über Veränderung der Löslichkeit durch Zusatz eines zweiten Stoffes befasst.

Nicol findet, dass die Löslichkeit des löslicheren von zwei Salzen stets vergrößert wird, wenn dasselbe gleichzeitig mit dem andern aufgelöst wird.

Manche Substanzen erfahren auch beim Auflösen eine Zersetzung. So nach Ditte*) (1874): Schwefelsaures Quecksilber, salpetersaures

*) Siehe Ditte, Exposé de quelques propriétés générales des corps. Paris 1881, pag. 241 u. ff.

Wismuth, basisch salpetersaures Wismuth, Chlorantimon, Kalium-Bleisulfat u. s. w.

Eigenthümliche Erscheinungen zeigen sich bei einer Mischung von Kupferchlorid, Chlorammonium und Kobaltchlorür. Bei vorherrschendem Kobaltchlorid entstehen schief abgeschnittene blaue Nadeln, in ihrer Form ähnlich den wasserarmen Krystallen des Kobaltchlorürs, indess in ihren Dimensionen beträchtlich größer und wesentlich davon unterschieden durch die eigenthümliche Färbung. Später erscheinen hellrothe salmiakähnliche Krystallskelette, Mischkrystalle von Salmiak mit wasserarmem Kobaltchlorür. In dem Maße, als diese Skelette wachsen, lösen sich vor ihnen die blauen Krystalle auf, und sowie irgendwo Berührung eintritt, scheint auf den ersten Blick ein ähnlicher Vorgang stattzufinden, wie bei der plötzlichen Umwandlung einer labilen Modifikation eines Körpers durch Berührung mit einer stabilen, nämlich der Krystall scheint sich momentan in die rothe Substanz umzuwandeln und alsdann wächst die letztere wieder unbehindert weiter.

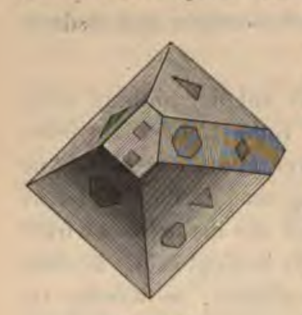
In Wirklichkeit beruht diese Erscheinung nur auf der Bildung eines Ueberzuges; denn sowie durch Erwärmung der rothe Ueberzug wieder zur Auflösung gezwungen wird, kommt fast unverändert der blaugrüne Krystall wieder zum Vorschein. Die Erscheinung mag wohl durch eine Anhäufung von Salmiak rings um den Krystall und die dadurch bewirkte Beschleunigung des Wachsthums des Mischkrystalls bedingt sein. Bleiben die rothen Krystalle längere Zeit sich selbst überlassen, so werden sie bald von einer dritten Art von Krystallen aufgezehrt, welche die Form rother Sphärokrystalle haben und Mischungen von Salmiak mit wasserreicherem Kobaltchlorür (Form des gewöhnlichen Eisenchlorürs) zu sein scheinen. (O. L. 1883.)

Unter Umständen können beim Aufzehren eines Krystalls durch eine andere Substanz Figuren entstehen, welche einigermaßen an die Aetzfiguren erinnern und von Blasius (1885), dem wir eine eingehende Untersuchung derselben verdanken, »Zersetzungsfiguren« genannt werden.

Ein besonders einfacher Fall ist die Einwirkung von Alkohol auf manche krystallwasserhaltige Salze. Die aus der Lösung sich ausscheidenden Kryställchen des wasserfreien Salzes fressen hierbei die Krystalle des wasserhaltigen an, indem sie kleine Kolonien bilden, welche dem Auge als weiße Flecken erscheinen. Da in der Nähe eines solchen Flecks die Substanz des wasserhaltigen Krystalls rascher Auflösung unterliegt und die Lösung nicht nach allen Richtungen im Krystall gleichmäßig fortschreitet, so entstehen Figuren, die an die Aetzfiguren erinnern und diesen sehr nahe verwandt sind. Man kann sie betrachten als Aetz-

figuren, deren Bildung durch die Anwesenheit der Kryställchen des wasserfreien Salzes gestört ist. Nachfolgend gebe ich einige Beispiele aus der Abhandlung von Blasius.

1) Chromalaun. — »Bringt man einen Krystall von $^1/_2$—1 cm Dicke in eine Flasche mit einigen Cubikcentimetern Alkohol und lässt denselben einige Stunden darin stehen, so bemerkt man, nachdem der Krystall herausgenommen und der ihm anhängende Alkohol verdunstet ist, je nach der Stärke des Alkohols, der Temperatur und Dauer der Einwirkung verschiedene Erscheinungen. Ist der Krystall vom Alkohol angegriffen worden, ohne dass die Oberfläche vollständig zersetzt ist*), so sind auf demselben viele weiße Pünktchen bemerkbar, deren Umrisse bei mikroskopischer Betrachtung auf dem Oktaeder entweder . . . Kreise sind oder die Figuren weisen einen scharfen eckigen Umriss auf. Wie bei den Aetzfiguren am Alaun ist der Umriss in letzterem Falle auf dem Würfel ein Quadrat, dessen Seiten den Combinationskanten des Würfels mit dem Oktaeder parallel laufen (Fig. 284). Auf dem Oktaeder ist die Begrenzung der Figur auch eine solche, wie man sie für die Aetzfiguren auf dieser Fläche des Alauns schon kennt, nämlich ein Sechseck, dessen Seiten den Kanten des Oktaeders parallel sind. Drei Seiten sind meist kürzer als die drei übrigen. Die kürzeren Seiten liegen den ihnen parallelen Kanten des Oktaeders näher als die längeren. Am wichtigsten ist die neue Figur am Rhombendodekaeder, da die bisherigen Aetzversuche nur die Streifung parallel den Combinationskanten mit den anliegenden Oktaederflächen lieferten. Häufig sind die neuen Figuren Rhomben, deren kurze Diagonale parallel den Combinationskanten mit den anliegenden Oktaederflächen liegt und deren spitzer Winkel im Mittel bei manchen Versuchen 75° betrug, bei anderen Versuchen etwas weniger, aber nie bis zu einem Mittelwerth von 70°—71° herunterging. In Folge dessen ist der spitze Winkel im Allgemeinen größer als der Winkel, den die auf der Rhombendodekaederfläche senkrecht stehenden Oktaederflächen mit einander einschließen, und die Kanten des Rhombus sind etwa 2°—3° gegen die Combinationskanten mit den Oktaederflächen geneigt. Vielfach sind die Figuren auf dem Rhombendodekaeder auch Sechsecke, indem die spitzen Ecken des Rhombus gerade abgestumpft sind.


Fig. 284.

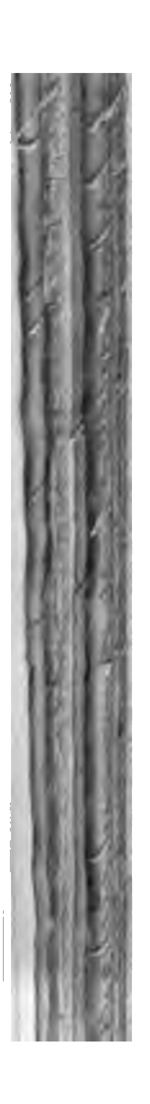
*) »Der Alkohol hatte bei den Versuchen von 97,7 bis 99 Volumprocente. Die Temperatur lag zwischen 16° und 20° C.«

»Die Figuren auf allen drei Flächen haben vollkommen die Schärfe von guten Aetzfiguren, und nur weil die Darstellung vielleicht nicht als Aetzung bezeichnet werden darf, wähle ich für sie den allgemeineren Namen Zersetzungsfigur.«

2) Eisenvitriol. — »Lässt man einen Eisenvitriolkrystall bei gewöhnlicher Zimmertemperatur einige Stunden in absolutem Alkohol liegen, so überzieht sich der Krystall mit einer Schicht von mehligem Zersetzungsprodukte, die leicht abfällt. Die Oberfläche des Krystalls lässt dann unter dem Mikroskop Vertiefungen erkennen, deren Umrisse sehr scharf sind. Auf der Basis ist der Umriss ein gleichschenkliges Dreieck (Fig. 285), dessen Basis senkrecht zur Symmetrieebene läuft und dessen Schenkel parallel den Combinationskanten mit den Flächen des Prismas sind, wobei die Spitze des Dreiecks, bei der üblichen Stellung des Krystalls, auf der oberen Basisfläche nach hinten zu liegt. Auf dem Prisma fallen die Figuren, je nach der Stärke des Alkohols und den übrigen Versuchsbedingungen, bei verschiedenen Versuchen etwas verschieden aus. Häufig sind es Dreiecke, die denjenigen auf der Basis sehr ähnlich sind. Eine Seite dieser Dreiecke ist der Combinationskante mit der Basis parallel, eine andere der Combinationskante mit der Fläche $+P\infty$ und die dritte der Prismenkante, und zwar liegt das Dreieck so, dass die der Prismenkante parallele Seite auf der vorderen Prismenfläche weiter vorn als die gegenüberliegende Ecke liegt. . . .«


Fig. 285.

3) Schwefelsaures Magnesium-Ammonium. — »Man bringt einen Krystall in Alkohol von circa 98,8 Procent in ein Luftbad, das man mehrere Stunden auf einer Temperatur von ungefähr 79° C. hält. Wird der Krystall dann herausgeholt, so ist die Oberfläche zersetzt, und wenn der Versuch gut gelingt, von weißen Figuren fast bedeckt, die in ihrer Ausbildung besonders an die Figuren am Chromalaun erinnern. Auch hier sind die Figuren von den Versuchsbedingungen in sehr erkennbarer Weise abhängig, geringe Aenderungen in der Stärke des Alkohols bewirken eine vollkommene Aenderung der entstehenden Figuren. Auch hier, wie beim Chromalaun, sind leicht zwei Arten von Figuren herzustellen, solche, die in ihrem Umrisse ganz scharfe Ecken und Kanten aufweisen, und solche, bei denen die Figuren auf jeder Krystallfläche immer noch alle unter einander ähnlich sind und eine bestimmte Orientirung haben, bei denen aber der Umriss rundlich ist, so dass man daran denken könnte, ein Zersetzungsellipsoid aufzusuchen, ähnlich wie es Herr Pape für so viele Krystalle gethan hat. Die eckigen Figuren haben auf der Basis auch in der Form eine merkwür-



die beiden anderen Paare von Gegenseiten schienen aus j
lelen Kanten zu bestehen, diese haben aber gegen die
Combinationskanten mit dem Prisma eine Neigung, die h
trägt, und zwar in dem Sinne, dass die Kante der Figur i
Winkel zwischen der Combinationskante mit dem Prisma u
diagonale fällt. In Folge dieser Abweichung ließ sich nich
Flächen, die bei der Bildung der Zersetzungsfigur in Betr
mit den einfachsten Krystallflächen in Beziehung zu brin
schob meinen Misserfolg auf eine Einwirkung der Flächen i
diagonalen Zone, die sich ja bei der Wasserätzfigur sehr de
kennen giebt. Der störenden Einwirkung dieser Zone tra
auch gerade den Erfolg zu, die Figur nach der Klinodiag
Länge zu ziehen und auf diese Weise den Kanten der Figu
den Combinationskanten mit dem Prisma parallel laufen s
gewisse Neigung zu geben, die dem Sinne nach ganz mit
tung stimmte. Einen Beweis, dass ich mit dieser Vermuthu
tige getroffen, konnte ich allerdings kaum zu finden hoffen.
hielt ich aber eine vollständige Bestätigung. Bei einem V
dem die Figuren sehr gut gerathen waren, sah ich, dass
denselben einige außerordentlich vollkommene Aetzfiguren
der Größe jenen ganz gleich waren, auch im Umrisse die
lichkeit zeigten, nur mit dem Unterschiede, dass die Kant
schärfer als bei den anderen Figuren waren, den Combin
mit dem Prisma parallel lagen, während noch zwei klinodo
chen hinzukamen. Bei den undurchsichtigen weißen Zerse
haben die durch diese Flächen hervorgebrachten Kanten n
fluss gehabt, die Parallelität von einigen der übrigen Kant
stallkanten zu zerstören. Die Aetzfiguren schienen dadurch
zu sein, dass aus einigen der Zersetzungsfiguren einfach das
produkt, die weiße Substanz, herausgefallen war. Es gelingt

Flächen des Krystalls sind ebenfalls von den Wasserätzfiguren sehr verschieden und lassen sich scharf und schön darstellen.«

g) Pseudomorphosen.

Würde man in dem eben betrachteten Falle der Anätzung eines wasserhaltigen Krystalls durch Alkohol die Zersetzung fortschreiten lassen bis zur völligen Zerstörung desselben, so würden, wenigstens in manchen Fällen, die entstandenen Kryställchen des wasserfreien Salzes ein Haufwerk bilden, welches in seiner Umgrenzung die Form des ursprünglichen Krystalls nachahmt, eine Pseudomorphose nach demselben bildet, wie der Mineraloge solche Aggregate nennt.

Weit auffälliger tritt diese Pseudomorphosenbildung hervor, wenn der entstehende Niederschlag nicht wie in diesem Falle durch geringeren, sondern größeren Gehalt an Lösungsmittel sich von der aufgelösten Substanz unterscheidet. Einige Beispiele sind:

1) Gyps. — Bereits Le Chatelier (1883) macht darauf aufmerksam, dass durch Auflösen von gebranntem Gyps (Anhydrid) eine übersättigte Lösung entsteht, aus der dann der gewöhnliche wasserhaltige Gyps auskrystallisirt. Da und dort bilden sich Gypskryställchen, welche allmählich die ganze Anhydridmasse aufzehren unter gleichzeitiger Vergrößerung des Volumens, wie dies in Steinsalzbergwerken mit Anhydridlagern im Großen zu beobachten ist, sowie auch bei der außerordentlich vielfachen Verwendung, die erstarrender Gypsbrei in der Technik findet. Da die kleinen Krystallnädelchen dicht zusammen und aneinander wachsen, so erklärt sich hierdurch das Festwerden des Gypsbreies.

Analoge Fälle sind nach Le Chatelier: das Doppelsulfat von Calcium und Kalium, Zinkoxychlorid (aus Chlorzink und Zinkoxyd sich bildend, harter Kitt) und Calciumoxychlorid (in analoger Weise zu erhalten).

2) Amalgame. — Aehnlich wie gebrannter Gyps mit Wasser und Zinkoxyd mit Chlorzinklösung, so bilden Metalle wie Zinn, Blei, Cadmium, Silber u. s. w. mit Quecksilber teigige Massen, die nach einiger Zeit erhärten und deshalb vielfach als Kitt (z. B. zum Plombiren der Zähne) Anwendung finden.

Selbst wenn nicht ein Brei aus fester und flüssiger Substanz gebildet wird, sondern große Stücke des Metalls der Einwirkung des Quecksilbers ausgesetzt werden, bleibt die äußere Form erhalten, wie folgende Versuche lehren.

Henry (1841) bog einen etwa 20 cm langen und 1 cm dicken gegossenen Bleistab zu einem Heber und stellte den kürzeren Arm desselben in ein mit Quecksilber gefülltes, den längeren in ein leeres Uhrglas. Schon nach 24 Stunden fand sich in letzterem ein Quecksilbertropfen

und nach Verlauf einer Woche war alles Quecksilber aus dem oberen Uhrglas aufgesaugt. Offenbar wird das Quecksilber hierbei in die Poren des Bleistabes wie in einen Docht eingesogen und füllt so schließlich den Heber an, bis dieser zur Wirksamkeit kommt; indess fließt nicht alles Quecksilber in das untere Uhrglas ab, sondern ein großer Theil bleibt in dem Bleistabe zurück und zwar weit mehr, als in den Poren Raum finden könnte. Dieses Quecksilber verbindet sich chemisch mit dem Blei zu Bleiamalgam, welches genau die Stelle des aufgezehrten Bleies einnimmt, so dass man die Veränderung kaum anders als an dem Brüchigwerden des Metalls wahrnimmt, der Bleistab ist schließlich eine Pseudomorphose von Bleiamalgam nach reinem Blei.

Dass das Quecksilber wirklich nur durch Capillarität eingesaugt wird, zeigen verschiedene Beobachtungen. So führte schon Henry den Nachweis, dass in gehämmerten Bleistäben, in welchen die Poren durch Deformation vermindert oder fast beseitigt sind, die Erscheinung bei weitem nicht mit gleicher Auffälligkeit wahrzunehmen ist. Unter gleichen Umständen erschien bei einem solchen Stabe der erste Tropfen am unteren Ende erst nach 40 Tagen und selbst nach drei Monaten war das Quecksilber aus der oberen Schale noch nicht völlig abgelaufen. Bei einer gehämmerten Schale aus Bleiblech vermochte das Quecksilber wohl entlang der Blätterrichtung, also nach dem Rande der Schale hinaufzudringen, nicht aber quer durch den Boden der Schale hindurch.

Horsford beobachtete, dass bei vertikalen, in Quecksilber gestellten Bleistäben das Quecksilber rasch (8 mm in 24 Stunden) aufsteigt, ähnlich wie Wasser in einem Dochte, dass sich dann die Geschwindigkeit mit zunehmender Höhe verlangsamt und dass schließlich etwa nach einem halben Jahre eine Grenze erreicht wird, nämlich 143 mm bei gegossenen und 213 mm bei gezogenen Stäben.

Aehnlich wie Henry verfertigte Horsford einen Heber aus Zinn und ließ durch diesen bleihaltiges Quecksilber hindurchfließen. Dabei zeigte sich, dass alles Blei im Heber zurückblieb und nur zinnhaltiges Quecksilber abtropfte.

Nicklès (1853) macht darauf aufmerksam, dass, wenn man auf einer Zinkplatte eine Furche zieht, diese mit einem Tropfen saurer Quecksilberchloridlösung benetzt und schließlich einen Tropfen Quecksilber nachfließen lässt, dieser sehr rasch in das Zink eindringt, dasselbe in Amalgam verwandelt und so brüchig macht, dass man die Platte leicht längs der Furche durchbrechen kann.

3) Dioxychinonparadicarbonsäureester. — Wurden Kryställchen dieser Substanz unter dem Mikroskope mit Anilin zusammengebracht, so schwollen sie alsbald beträchtlich an, krümmten sich auch zum Theil und verloren ihren optischen Charakter, indem sie sich in

eine Pseudomorphose der Anilinverbindung nach der ursprünglichen verwandelten. (O. L. unveröffentl. Beob.)

4) Stärke. — Bringt man etwas Stärke mit Wasser vermischt auf den Objektträger des Mikroskops, legt ein Deckglas auf und erwärmt, so sieht man entsprechend der Temperaturerhöhung die Körner mehr und mehr anschwellen.

h) Quellung.

Kautschuk schwillt in allen öligen oder ätherischen Flüssigkeiten, selbst in flüssiger Kohlensäure, so beträchtlich an und nimmt so beträchtliche Mengen dieser Flüssigkeiten in sich auf, dass seine technische Anwendung in allen Fällen, wo er mit solchen in Berührung kommen kann, sich von selbst verbietet. Sind diese Flüssigkeiten flüchtig und wird der aufgequollene Kautschuk frei an die Luft gelegt, so giebt er allmählich den größten Theil der aufgenommenen Flüssigkeit wieder ab. Bekannt ist ferner das Aufquellen von Tischlerleim, Gelatine und insbesondere von Traganth, welcher in Wasser gelegt in ganz unglaublicher Weise anschwillt.

Selbst Erde hat, je nach der Art (namentlich nach dem Humusgehalte), die Fähigkeit, beim Befeuchten aufzuquellen und beim Austrocknen sich zusammen zu ziehen. Genauere Messungen hierüber hat Haberlandt (1877) ausgeführt. Die Erde wurde in Form von Cylindern oder Prismen gebracht und vor und nach dem Austrocknen das Volum bestimmt. Erfolgte das Trocknen langsam, so war die Contraktion eine gleichmäßige, trocknete man aber rasch, so traten zahlreiche Risse ein, wie dies Jedem bekannt ist, der den Versuch gemacht hat, feuchten Thon rasch am Feuer zu trocknen.

Famintzin erzeugte eine sehr dünne Kieselsäuremembran dadurch, dass er eine zuvor der Dialyse unterworfene Kieselsäurelösung auf Quecksilber ausbreitete. Beim Austrocknen zog sich diese Membran sehr beträchtlich zusammen, wurde sie aber dann wieder in Wasser gebracht, so erfolgte eine deutliche, wenn auch nur unbeträchtliche Quellung.

Dass diese Quellungserscheinungen als chemische Verbindungen mit dem Lösungsmittel aufzufassen sind, ist zwar bis jetzt noch nicht nachgewiesen, doch kann man es als sehr wahrscheinlich betrachten.

Quincke hat die Beobachtung gemacht, dass beim Quellen der Körper eine Verminderung des Gesammtvolumens von Körper und Wasser eintritt. Es kann dies theils in der Weise erkannt werden, dass man den Körper in ein Dilatometer einbringt, dieses unter Vermeidung von Luftblasen mit Wasser füllt und nun die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens beobachtet oder auch, indem man den Körper wie bei der Be-

stimmung des spezifischen Gewichts an der hydrostatischen Wage in Wasser einhängt und zeitweise bestimmt, welche Gewichte nöthig sind, um den Körper im Gleichgewicht zu halten.

A. Schwarz (1885) ließ Leimcylinder und Kugeln in Wasser aufquellen und bestimmte nach einiger Zeit den Brechungsexponenten an einzelnen Punkten. Es fand sich, dass derselbe von der Oberfläche nach innen stetig zunahm von 1,3675 bis 1,3836 und dass das Gesetz der Zunahme ein parabolisches war.

Eine Beobachtung, die man beim Trocknen von Gelatinetrocken-platten, wie sie in der Photographie in neuerer Zeit vielfach verwendet werden, machen kann, ist die, dass wenn der Process seinem Ende nahe kommt, einzelne Stellen der Platte gerade noch so dick sind, wie ursprünglich unmittelbar nach dem Aufquellen, andere aber bereits auf die Dicke der ausgetrockneten Gallerte zusammengeschrumpft sind und dass die Grenze zwischen diesen Gebieten eine unerwartet scharfe ist, ganz so, als wäre der Uebergang vom ungequollenen Zustande zum gequollenen ein sprungweiser, wie es sein muss, wenn die Quellung eine Hydrat-bildung ist.

Beruht die Umwandlung von Gelatine in Gallerte auf einer chemischen Verbindung mit Wasser, so ist anzunehmen, dass letztere sich in chemischer Hinsicht, wenigstens gegenüber wenig kräftigen Reagentien, z. B. gegen Farbstofflösungen, etwas anders verhalte als die trockene Substanz. Ist dies nicht der Fall, stellt die Gallerte nur eine Art wasser-gefüllten Schwamm dar, während die trockene Substanz wasserfrei ist, so müsste man erwarten, dass gleiche Quantitäten Trockensubstanz enthaltender gequollener und nichtgequollener Masse sich gleich intensiv färben. Die Erfahrung zeigt, soweit sich dies nach dem Augenschein beurtheilen lässt, das Gegentheil.

Es wurden zu diesem Zwecke kleine, quadratisch zugeschnittene Stückchen Gelatine in einen Tropfen Wasser gebracht und mit uhrglas-förmigem Deckglas bedeckt. Brachte man nun eines derselben in das Gesichtsfeld und erwärmte ungleichmäßig, derart, dass nur die eine Hälfte des quadratischen Blättchens aufquoll und am Rande diffus in das Wasser sich verlor und ließ nun Eosinlösung zufließen, so färbte sich mit der Zeit die scharfkantig gebliebene ungequollene Hälfte sehr intensiv roth, während dagegen die andere allmählich gegen den Rand hin abnehmende Färbung zeigte, die an der muthmaßlichen Grenze gegen die Flüssigkeit sich nicht von dieser unterschied. (O. L. 1887.)

Für die chemische Natur der Quellung spricht ferner, dass sie, wie Duvernoy (1874), E. Wiedemann und Lüdeking nachgewiesen haben, von einer freilich nicht sehr erheblichen Wärmeentwicklung begleitet ist und dass die Kraft, mit welcher die Flüssigkeit in die quel-

baren Körper eindringt, eine außerordentlich große ist, so dass es fraglich erscheint, ob es durch mechanische Mittel möglich wäre, den Quellungsvorgang zu hindern*). (Vergl. Seite 290.)

Hierüber sind von Magnus (1827) und Bède Versuche mit quellbaren Körpern angestellt worden. Letzterer stellte drei oben mit Blase verschlossene, beziehungsweise mit Wasser, Alkohol und Terpentinöl gefüllte Röhren in Quecksilber. Die Flüssigkeiten verdunsteten an der äußeren Oberfläche der Blase, wurden aber entsprechend immer wieder nachgesogen, so dass das Quecksilber in den Röhren stieg. In der mit Wasser gefüllten Röhre stieg es um je 3,42 mm in 24 Stunden. Bei Alkohol wurde erst lange nach Beginn des Versuches (nach 17 Tagen) ein Steigen beobachtet und dann betrug es nur 0,6 mm in 24 Stunden. Terpentinöl zeigte die Erscheinung überhaupt nicht. Für Wasser berechnet Bède aus diesen Versuchen die Saugkraft zu 415 Atm. Wäre die Erscheinung nur eine Capillarerscheinung, so müssten die Poren ungemein fein sein, denn wenn die Radien kreisförmiger Poren 0,0036 mm betrügen, so könnte die Saugkraft erst = 250 mm sein, bei 0,0018 mm Radius erst 600 mm, also noch nicht einmal eine Atmosphäre.

H. de Vries (1883) machte Beobachtungen über Quellung von Protoplasma bei lebenden Zellen. In eine Salzlösung gebracht giebt eine organische Zelle Wasser ab, das Protoplasma schrumpft zusammen, in einer sehr verdünnten dagegen dehnt es sich aus. Diese Aenderungen lassen sich leicht mikroskopisch beobachten und die Empfindlichkeit ist eine so große, dass noch Concentrationsunterschiede von 0,01 Aeq. im Liter merkbar werden. Für eine gewisse Concentration findet weder Zunahme noch Abnahme des Volumens statt. De Vries nennt diese Concentrationen, welche er für verschiedene Salzlösungen bestimmte, isotonische. Donders und Hamburger (1883) bestätigten die erhaltenen Zahlen durch analoge Messungen bei Blutkörperchen. Es zeigen sich gewisse Beziehungen der isotonischen Concentration zur chemischen Zusammensetzung, auch lässt sich unter Annahme gewisser Hypothesen, die hier nicht näher besprochen werden sollen, ein Schluss auf die Größe der Anziehung zwischen Wasser und Salz ziehen**).

Bei Krystallen lässt sich Quellung nur bei Eiweißstoffen beobachten.

---

*) In der Technik wird z. B. quellendes Holz zum Sprengen von Granitblöcken verwendet, die sich auf andere Weise schwer zertheilen ließen. Fasrige quellbare Körper verkürzen sich beim Aufquellen. Auch diese Erfahrung wird in der Technik vielfach benutzt, z. B. zum Spannen eines schlaff gewordenen Transmissionsseils. Nicht gespannte Haare verlängern sich beim Befeuchten, indess weniger stark, wenn sie gespannt sind. Die Benutzung solcher zu Hygrometern ist bekannt.

) Siehe Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik. **14, pag. 427.

Zum ersten Male beobachtet wurden eiweißartige Krystalle von Th. Hartig (1856). Weitere Untersuchungen darüber haben ausgeführt: Radlkofer (1859), Cohn (1860) und Nägeli (1862). Da die Winkel dieser Krystalle erhebliche Schwankungen zeigen, da ferner das Innere weicher erscheint als die Rindenschicht und den Krystallen Quellbarkeit zukommt, so gab ihnen Nägeli den besonderen Namen Krystalloide. Er ist der Ansicht, dass ein ganz principieller Unterschied der Krystalloide von den Krystallen darin bestehe, dass erstere durch Intussusception wachsen sollen, letztere durch Apposition, was aber nicht direkt beobachtet wurde, sondern nur vermuthet wird, weil ein kleines Krystalloid bereits eine harte Rinde besitzt und es wenig wahrscheinlich ist, dass diese beim Fortwachsen des Krystalls durch Apposition sich erweichen kann, wodurch allein der weiche Kern größerer Krystalle erklärbar würde. Nägeli nimmt deshalb an, dass die Anlagerung neuer Substanz stets im Innern stattfindet und dabei die harte Rindenschicht nur ähnlich wie eine elastische Membran allmählich ausgedehnt wird.

Diese Ansicht über das eigenartige Wachsthum der Krystalloide steht nun so wenig im Einklang mit allem was über das Wachsthum von Krystallen bekannt ist, dass es wohl nöthig erscheint, dieselbe durch direkte Beobachtung zu beweisen, ehe man derselben einen Werth beilegt. Nach allen vorliegenden Beobachtungen über die künstliche Bildung von Krystalloiden scheinen dieselben indess ganz ebenso zu wachsen wie andere Krystalle.

Zuerst hat Maschke (1859) solche erhalten durch langsames Abdampfen einer wässrigen Lösung der Krystalloide der Paranuss, ebenso auch Sachsse (1876). Schmiedberg erhielt ziemlich große Krystalloide, als er ein Extrakt von Paranusskrystalloiden mit Magnesia versetzte und eindampfte. Drechsel (1879) brachte dieselbe Lösung nicht durch Eindampfen, sondern durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation.

Grübler (1881) erhielt krystallisirtes Eiweiß, indem er nach den Angaben von Weyl Eiweiß aus Kürbissamen mit 10procentiger Kochsalzlösung extrahirte, die Lösung mit Ammoniak neutralisirte, mit Kochsalz sättigte, filtrirte, mit viel Wasser verdünnte, den entstandenen Niederschlag wieder in sehr verdünnter Kochsalzlösung bei 40° auflöste und nun langsam auf 6°—8° erkalten ließ. Der größte Theil des Eiweißes schied sich dann in Form mikroskopisch kleiner Kryställchen auf dem Boden und den Wänden des Gefäßes ab. Die Krystalle hatten die Form von Oktaedern. Die Lösung derselben in concentrirter Kochsalzlösung coagulirte bei 95°, in verdünnter bei 78°.

Ritthausen (1882) extrahirte Eiweiß aus Hanf- und Ricinussamen mit 10procentiger Kochsalzlösung, fällte dasselbe und brachte es nach der Methode von Drechsel (1881) zum Krystallisiren. Die Krystalle

waren in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leicht löslich und lösten sich auch in Glycerin.

Neuerdings wurden Eiweißkrystalle von Leitgeb (1886) auch in Zellkernen aufgefunden, nämlich bei Hyacinthus candicans.

Zu den Krystalloiden sollen nach Radlkofer (1867) auch die Haemoglobin- oder Blutkrystalle gehören. Nach Hoppe-Seyler sollen nämlich solche bis gegen 50% Wasser abgeben können ohne wesentliche Aenderung, wie sie verwitternde Salze zeigen. Die Formen der Krystalle hat v. Lang (1863) näher untersucht.

Bezüglich der Formänderung der Krystalloide durch Quellung beobachtete Schimper Folgendes. Die großen tafelförmigen rhomboedrischen Krystalloide der Samen von Musa Hillii, welche durch Zusatz von etwas Salzsäure zu dem Wassertropfen, in welchen sie eingelegt waren, zum Quellen gebracht wurden, zeigten eine nahezu gleichmäßige und zwar sehr beträchtliche Zunahme aller Dimensionen, so dass erhebliche Winkeländerungen nicht eintraten. Anders verhielten sich die Krystalloide aus Paranüssen. »Hier findet, bei gleicher Behandlung, kein nachweisbares Aufquellen senkrecht zur Hauptaxe statt, in den anderen Richtungen aber nimmt das Krystalloid sehr bedeutend zu. Das Aufquellen hat sein Maximum in der Richtung der Hauptaxe, nimmt mit der Neigung gegen dieselbe gleichmäßig ab und erreicht sein Minimum, respektive wird vielleicht gleich Null, senkrecht dazu. ..... Mit diesem ungleichen Aufquellen sind natürlich sehr bedeutende Winkeländerungen verbunden. Berechnen wir aus dem Mittel der sechs Beobachtungen die Größe der Winkel des aufgequollenen Rhomboeders, so finden wir $39^1/_2{}^\circ$ für den ebenen Winkel der Polkanten, anstatt $60^1/_2{}^\circ$ .... und für das Axenverhältnis $a:c = 1:4,1$, anstatt $1:2,4$.

» .... Die aufgequollenen Krystalloide haben in der Regel eine ebenso regelmäßige, ebenflächige Gestalt, wie vor dem Aufquellen; ein zu hoher Säuregehalt bedingt aber leicht eine Wölbung der Flächen. .....«

Bei Krystalloiden gewisser Ricinusvarietäten, welche oft nur Würfelflächen zeigen, »können sich diese auf das 10—15fache ausdehnen, ohne dass sichtbare Winkeländerungen eintreten, während ein schwaches Aufquellen der würfelähnlichen Krystalloide von Solanum auriculatum und anderen Solaneen mit sehr deutlichem Spitzwerden verbunden ist. ....

»Kali bedingt bei den Krystalloiden der Paranuss ein viel bedeutenderes Aufquellen als dasjenige, welches durch Säure bewirkt wird und zwar findet dasselbe deutlich in allen Richtungen statt, jedoch mit Bevorzugung der Hauptaxe. Die Krystalloide von Musa Hillii quellen in einem sauren Medium um so stärker auf, als der Gehalt an Säure kleiner ist, bis zu einem bestimmten Minimum desselben, unter welchem ein

Aufquellen gar nicht mehr stattfindet, respektive demjenigen, das durch reines Wasser verursacht wird, gleich ist. . . . . . .

»Die mit Wasser imbibirten Krystalloide verlieren dasselbe beim Eintrocknen und kehren auf ihre frühere Größe zurück. Auch können die in schwach saurer Flüssigkeit aufgequollenen Krystalloide von Musa durch Auswaschen mit reinem Wasser auf ihre frühere Größe zurückkehren und thun das sogar nach einiger Zeit, ohne jede Behandlung, langsam von selbst. Die Krystalloide der Paranuss hingegen erleiden nach dem Aufquellen in Säure eine tiefgreifende Zersetzung und können nicht mehr auf ihre frühere Gestalt und Größe zurückgeführt werden, sondern werden allmählich krummflächig oder nähern sich sogar der Kugelform. . . . . .

»Behandelt man die Krystalloide von Musa Hillii mit sehr verdünnter Säure, so dass das Minimum der Quellung erreicht wird, so zeigt das Krystalloid während des Aufquellens eine wunderbare, durchaus symmetrische sternartige Form; die Erscheinung hat jedoch nur kurze Dauer; das fertig aufgequollene Krystalloid ist ganz ebenflächig. Es ergiebt sich bei näherer Untersuchung, dass die sternartige Gestalt daher rührt, dass das Aufquellen nicht überall mit gleicher Schnelligkeit stattfindet, sondern schneller in den Verbindungslinien gegenüber liegender Ecken, als in denjenigen der Mitte der Flächen vor sich geht. . . . . .

»Nur in sehr verdünnter Säure gelingt es, diese Erscheinung hervorzurufen; bei größerer Concentration ist sie schwach ausgesprochen oder gar nicht vorhanden. . . . .

»Ein anisotropes Krystalloid, das in Säure oder Kali aufquillt, verliert seine Doppelbrechung und erhält sie auch durch Neutralisiren der Flüssigkeit nicht wieder. In reinem Wasser dagegen bleiben die Krystalloide doppeltbrechend; das Aufquellen bedingt in gewissen Fällen mehr oder weniger starke Modifikationen der optischen Eigenschaften, welche aber nur so lange dauern, als das Krystalloid imbibirt ist; beim Trockenwerden werden mit der ursprünglichen Größe auch die früheren optischen Eigenschaften wieder hergestellt.« . . .

Besonders auffallend gestalteten sich die Erscheinungen bei Krystalloiden von Musa; »während dieselben trocken oder in Oel zwischen gekreuzten Nicols nur sehr schwach hell erscheinen, leuchten sie nach der Imbibition mit glänzend weißer Farbe auf und setzen das Roth einer Quarzplatte, anstatt in violette oder orangerothe Töne, in lebhafte, je nach der Stellung, gelbe, weißliche, blaugrüne, grüne Farben um.« . . . .

Wie zu erwarten, treten auch Spannungserscheinungen beim Quellen auf und vielleicht mag durch solche, wenigstens vorübergehend, auch die Doppelbrechung beeinflusst werden. »Lässt man frisch dargestellte natürliche Paranusskrystalloide einige Tage in trockener Luft liegen, so

zerfallen sie, sobald sie rasch befeuchtet werden, parallel der Basis in eine Anzahl von Stücken: dieses findet aber nicht statt, wenn man die Quellung langsam vor sich gehen lässt, indem man mehrere Male schwach anhaucht oder mit wasserhaltigem Spiritus befeuchtet; man kann alsdann noch Wasser hinzufügen, ohne dass der geringste Riss erscheint. .....

»Die Krystalloide von Ricinus zerfallen mit Gewalt in eine Menge von Splittern und ohne sich aufzulösen in verdünntem Ammoniak. .....

»Das Aufquellen eines Krystalloides von Musa in reinem Wasser ist mit einer Differenzirung seiner Substanz in Schichten ungleicher Durchsichtigkeit verbunden; die Schichten sind meist zahlreich, von ungleicher Dicke, von höchst regelmäßigem, den Flächen des Krystalloids parallelem Verlaufe; jede Schicht geht um das ganze Krystalloid herum; zuweilen jedoch kommen solche vor, die nur parallel der Basis entwickelt sind. Im Centrum ist ein meist sehr kleiner Kern; in gewissen Fällen ist die Mitte durch eine gekörnelte, vielleicht spongiöse Masse eingenommen, in welcher die Differenzirung in Schichten kaum erkennbar ist; andererseits kann auch die Schichtung auf die Mitte beschränkt sein, während der äußere Theil scheinbar homogen bleibt; überhaupt pflegen die äußeren Schichten breiter und von einander weniger verschieden als die inneren zu sein.«

Derartigen schichtenartigen Aufbau hatten wir früher bei Mischkrystallen kennen gelernt. Dass solche auch bei Krystalloiden möglich sind, scheint nicht unmöglich, denn Schimper kommt durch seine Messungen zu dem Resultate, dass möglicherweise verschiedene Krystalloide isomorph sind. »Dass diese Annahme berechtigt ist, beweist die große Aehnlichkeit der Krystallform der nach Schmiedeberg's Methode dargestellten Magnesia-, Baryum- und Calciumverbindungen.

»Es liegt der Gedanke nahe, dass diese drei Verbindungen nicht für sich allein eine isomorphe Gruppe bilden, sondern dass diese alle die hexagonal rhomboedrischen Krystalloide umfasst. Die Winkelmessungen konnten zwar nicht überall mit befriedigender Genauigkeit ausgeführt werden, es sind aber anscheinend nicht größere Verschiedenheiten der Winkel vorhanden, als es in isomorphen Gruppen der Fall zu sein pflegt.«

Da nun ferner die verschiedenartigen Krystalloide verschiedenes Quellungsvermögen besitzen, so würde sich bei schichtenartiger Struktur der Mischkrystalle das deutliche Hervortreten der Schichtung bei der Quellung in einfachster Weise erklären.

Ebenso, wie bei Mischkrystallen die Diagonalen zuweilen deutlich hervortreten, ist dies nach Schimper auch bei den Krystalloiden der Fall.

»Die Schichten der Krystalloide der Kartoffel sind in den Verbindungslinien der Ecken durch Leisten verbunden; dieselben kreuzen sich

in der Mitte oder gehen nur bis zu einer gewissen inneren dichten Schicht; sie stimmen in Bezug auf Löslichkeit, Quellbarkeit und Lichtbrechung mit den dichten Schichten überein.« Aehnliches wurde bei anderen Krystalloiden beobachtet.

Nach Nägeli sollten die Krystalloide aus zwei nicht chemisch verbundenen verschiedenen Substanzen bestehen, weil bei Behandlung mit Glycerin ein Theil der Substanz in Lösung übergeht und ein anderer in der Form des ursprünglichen Krystalloids, aber mit anderem Brechungsexponenten, zurückbleibt, was Schimper bestätigt fand. Merkwürdig ist übrigens, dass die äußerste Schicht stets eine dichte ist, woraus man, wie schon früher bemerkt, geschlossen hat, dass das Wachsthum nicht durch Apposition, sondern durch Intussusception stattfinde.

Ebenso wie Krystalloide sollten sich nach Nägeli (1858) auch Stärkekörner, Zellmembranen u. s. w. durch Intussusception vergrößern, im Gegensatz zu den älteren Ansichten von Schleiden, Hugo v. Mohl u. A., den Begründern der Appositionslehre. Obschon nun diese Theorie von Nägeli nach und nach sehr viele Anhänger gewann und längere Zeit hindurch die herrschende war, scheint sie doch bei näherer Prüfung nicht Stand zu halten, und alle neueren Forschungen sprechen zu Gunsten der Appositionstheorie. So hat schon Schimper nachgewiesen, dass Stärkekörner nur durch Apposition wachsen, und neuerdings hat F. Noll*) den exakten Nachweis geführt, dass dies auch für Zellmembranen gilt, wenigstens für das Dicken-, nicht aber Flächenwachsthum.

Er brachte zu diesem Zwecke Meeresalgen aus der Classe der Siphoneen für einen Moment in sehr verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz und alsdann, ebenfalls nur für einige Sekunden, in sehr verdünnte Eisenchloridlösung. Hierdurch wurden die Zellmembranen blau gefärbt und wenn sich auch bei Weiterwachsen die blaue Färbung allmählich verlor, so konnte sie jederzeit durch Eintauchen der Pflanzen in angesäuerte Ferrocyankaliumlösung wiederhergestellt werden. Ließ man nun eine solche Alge längere Zeit weiterwachsen, so zeigte sich, dass auf die blaue Zellmembran sich auf der inneren Seite eine farblose Schicht anlagerte, am stärksten an der wachsenden Spitze, an welcher die ursprüngliche blaue Membran gleichzeitig gedehnt und dadurch verdünnt wurde.

i) Dialyse.

Bei Besprechung der gallertartigen und quellbaren Substanzen wurde unentschieden gelassen, ob sich bei denselben das Wasser ähnlich wie in

*) Habilitationsschrift. Würzburg 1887.

einem Schwamme in den Poren eines Gerüstes von fester Substanz (eventuell eines Hydrats der ursprünglichen) eingeschlossen befinde oder ob diese Körper als homogene Mischungen aufzufassen seien. Für die erstere Auffassung spricht der Umstand, dass, wie schon Graham zeigte, Chlornatrium in Gelatine und (ausgekochtem) Wasser gleich schnell diffundirt. H. de Vries (1884) hat ähnliche Resultate auch bei anderen Substanzen gefunden. Um die Diffusion zu beobachten, füllte er Glasröhren von $^1/_2$ m Länge und 5 mm Weite bis auf eine kurze Strecke vom Ende mit gelatinirenden Lösungen, goss dann die (farbige) diffundirende Lösung auf, verschloss das Ende und befestigte die Röhre nach dem Umdrehen in vertikaler Stellung, so dass die Salzlösung von unten nach oben vordringen musste. Detlefsen (1885) führte einige ähnliche Versuche aus. Um zu zeigen, dass die Diffusion nicht von der Schwere beeinflusst werde, ließ er bei einigen Versuchen die gefärbte Lösung nicht von unten, wie Fig. 286, sondern in der Mitte, Fig. 287, in die Gallerte eindringen, während H. de Vries hierzu zwei Röhren benutzt hatte, die eine in umgekehrter Lage aufgestellt wie die andere.

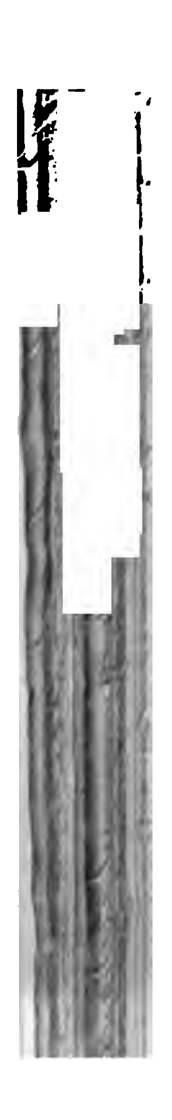


Fig. 286. Fig. 287.

Reveille (1865) und Woodcock benutzten Würfel von Gelatine, welche sie in die betreffende Lösung einbrachten, in welche dann dieselbe je nach ihrer chemischen Natur mehr oder weniger rasch hineindiffundirte.

Höchst merkwürdig ist nun, wie Graham (1861) zuerst gezeigt hat, dass für eine gewisse Classe von Lösungen die Diffusion in Gallerten unmöglich oder wenigstens ungemein erschwert ist.

Es wurde bereits früher bemerkt, dass die beiden großen Klassen von Körpern, die als (elastisch) isotrope und anisotrope, amorphe und krystallinische unterschieden wurden, wie in sehr vielen anderen Beziehungen, so auch bezüglich der Löslichkeit einen ganz fundamentalen Unterschied zeigen, insofern die Krystalle wachsen können, die amorphen Körper dagegen nicht. Man könnte nun denken, dass diese Unterschiede sich völlig verlieren, wenn die betreffenden Körper aufgelöst werden, da ja auch die Anisotropie u. s. w. in Lösung nicht mehr vorzufinden ist. Merkwürdigerweise zeigt sich nun aber selbst bei Lösungen ein ganz principieller Unterschied, insofern die Lösungen amorpher Körper nicht im Stande sind, in Gallerte einzudringen, während die



ganz oder theilweise in solche krystallinischer umwandeln
zu schließen ist, dass sie beim Entziehen des Lösungsmit
mählich erstarren, sondern Krystalle absetzen. Umgekehrt
manche krystallinische Körper in Lösung sich wie amorp
Graham hat aus diesem Grunde neue Benennungen au
nennt diejenigen Körper, deren Lösungen sich so verhalte
die Körper Krystalle gewesen, gleichgültig ob dies der I
nicht, Krystalloide*) und die übrigen Colloide**).

Ein Experiment von Graham, welches den Untersch
stalloiden und Colloiden sehr klar zur Anschauung bringt, i
10 g Chlornatrium und 2 g einer gelatinirenden, aus Japan
Substanz, welche von Payen Gelose genannt wurde, wurd
Wasser gelöst und dann erkalten gelassen, wonach die M
steife Gallerte bildete. Nun wurde darüber eine zweite
aus reiner Gelose gelagert. Nach einer Woche wurde die
weise herausgenommen und analysirt. Es zeigte sich, das
Obigem zu erwarten, die Chlornatriumlösung in die reine Ga
diffundirt war und zwar ganz ebenso wie in reines Was
nun aber das Experiment wiederholt, indem an Stelle des C
ein Colloid, Caramel, genommen wurde, so war davon nach
so gut wie gar nichts in die obere Gallertschicht hinaufged

Bringt man also einen gallertartigen Körper in eine Lö
aus einem Gemenge von Lösungen einer krystallinischen und
Substanz besteht, so wandert nur die erstere in die Gallert
man kann auf diesem Wege die gemischten Lösungen sehr
nen. Noch einfacher kann der Versuch in der Weise ausgef
dass man nur die Oberfläche des Körpers aus Gallerte herst
Innere aus reinem Wasser bestehen lässt, d. h. wenn m
gelatinöser Haut bestehende, mit Wasser gefüllte Blase in d
gemisch einhängt oder wenn man ein Gefäß aus Glas

(1851), ihm folgte Morin (1852) und drei Jahre später machte zum erstenmale Dubrunfaut (1855) auf die technische Verwerthung dieses von Graham Dialyse genannten Vorgangs aufmerksam, speciell zur Trennung der Melasse von beigemischten Salzen. Bald folgte dann die bahnbrechende Arbeit von Graham (1861), welche bis in die neueste Zeit die bedeutendste geblieben ist. Zu erwähnen sind noch die Versuche von Guignet (1862), Hugzinger (1877), Botkin (1860), Heinsius (1879), Enklaar (1883), W. Schumacher (1860), Baranetzky (1872) und Wiebel (1883).

Nachfolgend gebe ich einige Beispiele von Colloidlösungen, welche durch Dialyse von Krystalloiden getrennt werden können und bei genügender Concentration gelatiniren.

a) Kieselsäure. — Durch Zusammengießen von verdünnter Wasserglaslösung und Salzsäure erhält man eine durch Chlornatrium (respektive Chlorkalium) verunreinigte Kieselsäurelösung. Wird dieselbe der Dialyse unterworfen, so resultirt eine geschmacklose, klare, farblose und nicht zähflüssige Kieselsäurelösung, welche, wenn sie nicht ausnehmend verdünnt ist, sich nach einigen Tagen trübt und dann bald gallertartig fest und in Wasser unlöslich wird. Dieselbe bleibt übrigens auf die Dauer gleichfalls nicht unverändert, sondern zieht sich selbst in geschlossenen Gefäßen oder unter Wasser aufbewahrt mehr und mehr zusammen, wird dichter und giebt dabei Wasser ab.

b) Thonerde. — Gelatinirende Thonerdelösung erhielt Graham durch Dialyse des basisch salzsauren oder essigsauren Salzes. Es wurde Thonerdehydrat in Chloraluminium oder in essigsaurer Thonerde aufgelöst und auf den Dialysator gebracht. Das basische Chlorid war nach 25 Tagen fast völlig frei von Chlor, das basisch essigsaure Salz nach 21 Tagen bis auf 3,4% frei von Essigsäure. Die so hergestellte Thonerdelösung ist eine äußerst unbeständige Snbstanz. In der Regel gelatinirt sie nach einigen Tagen ganz von selbst, doch kann eine $^1/_2$procentige Lösung ohne Aenderung gekocht, nicht aber bis auf die Hälfte eingedampft werden, ohne zu erstarren. Im Gegensatz zu der gallertartigen Kieselsäure ist sie im gallertartigen Zustande in Säuren leicht löslich. Außer dieser »löslichen« gallertartigen Thonerde existirt indess auch eine unlösliche sogenannte »Metathonerde«, welche durch Dialyse der zweifach essigsauren Thonerde gewonnen wird. Nach dreizehntägigem Verweilen auf dem Dialysator ist die Essigsäure bis auf 2,8% verschwunden und die Flüssigkeit neutral gegen Reagenspapier und geschmacklos. Bei Zusatz von sehr geringen Mengen von Salzen, Säuren oder Basen wird sie coagulirt und löst sich dann in einem Ueberschuss von Säuren nicht wieder auf.

c) Eisenoxyd. — Auf ganz ähnliche Weise wird auch gelatinirende

Eisenoxydlösung erhalten. Die durch Dialyse von basischem Eisenchlorid resultirende tiefrothe Lösung enthält nur 1,5% Salzsäure und gelatinirt in einem Glaskolben sich selbst überlassen nach 20 Tagen. Auch durch Dialyse des neutralen essigsauren Eisenoxyds wird eine Eisenoxydlösung erhalten, welche aber noch 6% Essigsäure enthält. Das lösliche »Metaeisenoxyd«, welches St. Gilles (1855) dargestellt und beschrieben hat, betrachtet Graham als Analogon der Metathonerde.

d) Chromoxyd. — Lösliches Chromoxyd entsteht durch Dialyse des basischen Chromchlorids. Es ist dunkelgrün, enthält nur 1,5% Salzsäure, gelatinirt nach einiger Zeit von selbst und ist dann in Wasser nicht mehr löslich.

e) Caramel. — Rohes Caramel entlässt auf dem Dialysator zuerst einige färbende Substanzen und hinterlässt schließlich eine sehr dunkel gefärbte Lösung, welche gummiartig ist und beim Stehen gelatinirt. Die Gallerte bleibt aber in Wasser löslich. Am rohen Caramel zeigt sich die leichte Gerinnbarkeit seiner Lösung nicht, weil die noch beigemengten Antheile von Zucker und der braunen färbenden Substanzen schützend wirken.

f) Arabischer Gummi. — Eine mit 4—5% Salzsäure versetzte Lösung von arabischem Gummi verliert auf den Dialysator alles Unorganische und es bleibt reine Gummisäure zurück. Wird dieselbe mit Leimlösung gemischt, so entsteht ein Niederschlag öliger Tropfen, welche nach einiger Zeit gallertartig erstarren. Gewöhnliche Gummilösung wird durch Leim nicht gefällt.

g) Schwefelarsen. — Es wird nach H. Schulze (1882) aus neutralen Lösungen von arseniger Säure nur theilweise ausgefällt. Die rückständige, gelbe, stark fluorescirende Flüssigkeit ist eine Lösung von Arsentrisulfür. Durch Zusatz von Salzlösungen, sowie durch Einengen der Lösung kann das lösliche Sulfür in unlösliches übergeführt werden. Erhöhung der Temperatur ist dagegen ohne erheblichen Einfluss.

h) Schwefelantimon. — In ähnlicher Weise kann diese Substanz nach H. Schulze (1883) in colloidaler Lösung erhalten werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in verdünnte Lösungen (1 : 200) von Brechweinstein. Die entstehende Lösung von Antimontrisulfür ist tief roth gefärbt und zeigt starke Fluorescenz. Ebenso wie das Schwefelarsen lässt es sich aussalzen, d. h. durch Zusatz von Salzlösungen in unlösliches Sulfid überführen.

i) Kupfersulfid. — Bereits S. T. Wright (1883) hatte beobachtet, dass Schwefelkupfer und Schwefeleisen im Colloidalzustand auftreten können. W. Spring (1883) stellt sich colloidale Lösung von Kupfersulfid dadurch her, dass er eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Kupfer

ausgefällt ist und dann den Niederschlag mit wässriger Schwefelwasserstofflösung decantirt. Die Lösung ist schwarz (in dünner Schicht braundurchsichtig) und besitzt schwache Fluorescenz. Durch Trocknen wird der Niederschlag unlöslich.

Aehnlich verhalten sich Antimontrioxyd, Zinnoxyd, Zinnsulfid und das durch Behandeln von Manganoxydulhydrat mit Unterchlorigsäure dargestellte Manganhyperoxyd.

k) Selen ist bis jetzt das erste Element, von welchem man einen Colloidalzustand kennt. H. Schulze (1885) berichtet darüber: »Wenn man Lösungen von schwefliger und von seleniger Säure genau in dem für die Reduktion nothwendigen, stöchiometrischen Verhältnis vermischt, so vollziehen sich die Farbenwandlungen von gelb in gelbroth, rothgelb und blutroth ungemein rasch und aus der alsdann undurchsichtig werdenden Flüssigkeit scheidet sich binnen Kurzem ein dunkelrother Niederschlag, währenddem die Lösung wieder durchsichtig wird, aber tiefroth gefärbt bleibt. Der Niederschlag besteht aus wasserlöslichem Selen, das zur Abscheidung gelangt, weil die Menge des vorhandenen Wassers zu seiner Auflösung nicht genügt. Dieser Selenniederschlag bleibt darum aus, wenn die Lösungen verdünnt sind. Er löst sich auf Zusatz von Wasser vollkommen zur klaren rothen Flüssigkeit auf. . . .

»Das colloidal gelöste Selen hat starkes Färbungsvermögen. Lösungen von 1 Theil Selen in 10 000 Theilen Wasser erscheinen im Probircylinder noch rothgelb und zeigen die Fluorescenz mit voller Deutlichkeit. Werden die rothen colloidalen Lösungen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, so erhält man das Selen in Form eines glänzenden Firniss, der das Licht mit rother Farbe durchlässt. Beim Eindampfen der Lösungen im Wasserbad erhält man es in der gewöhnlichen eisengrauen Modifikation. Die Selenlösungen lassen sich kochen ohne verändert zu werden.«

l) Verschiedene Substanzen. — Ferner gehören hierher das Berlinerblau (aus Eisenchlorid und gelbem Blutlaugensalz), welches übrigens nach Gintl (1880) auch (aus der Lösung in concentrirter Salzsäure beim Verdunsten) in Krystallen erhalten werden kann und sich in neutralem Kalioxalat löst, ferner das Ferridcyaneisen aus rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorür bereitet und das Kupfereisencyanür.

Einen dem Eiweiß sehr ähnlich sich verhaltenden Körper hat Grimaux (1884) erhalten durch Erhitzen von Amidobenzoesäure mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen ihres Gewichts Phosphorperchlorür, Auflösen in siedendem Wasser und Erwärmen des gebildeten Niederschlags mit Ammoniak. Im Vacuum getrocknet erstarrt die Lösung zu gallertartigen Platten ähnlich wie Eiweiß. In Wasser aufgelöst, mit etwas Salz versetzt und erwärmt gerinnt es zu einer dicken Gallerte.

Noch andere Colloidsubstanzen, welche Grimaux (1884) näher beschrieben hat, sind: Kupferoxydammoniak, erhalten durch Dialyse der Schweizer'schen Lösung; condensirte pyronsaure Ureïde, Eisenkaliumtartrat, Eisenammoniumtartrat, Eisenammoniumcitrat, Eisenarseniat, Eisenarsenit, Eisenborat erhalten durch Versetzen von Eisenchlorürlösung mit Borax, Eisenchloroarseniat, Eisenglycerat und ein Eisenphosphat.

Dass das Zurückbleiben der Lösungen amorpher Körper gegen diejenigen krystallinischer bei der Diffusion in Gallerten nicht durch eine besondere Wirkung der letzteren bedingt ist, sondern durch die geringere Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungen, die auch, wenn schon weniger deutlich, bei Diffusion in reinem Wasser zum Ausdruck kommt, zeigen die Versuche, bei welchen die Gelatine durch poröse Körper, wie Thon, Sandstein etc. ersetzt wurde, wie solche bereits von Graham (1854) u. A. ausgeführt wurden.

J. Brunhes (1881) konnte sogar ähnliche Wirkungen bei Sandschichten, schwefelsaurem Baryt und geglühtem Porzellan nachweisen. Besonders eingehende Versuche hierüber verdankt man Alois Zott (1886), von dessen Resultaten namentlich die folgenden hervorzuheben sind:

1) Das brauchbarste Diaphragma zur dialytischen Trennung ist Goldschlägerhäutchen. Es lässt sich mit demselben unter sonst gleichen Verhältnissen stets mindestens ein doppelt so großer, je nach der Versuchsanordnung aber ein mehrmals größerer Trennungseffekt erzielen, als mit dem Dialysator aus Pergamentpapier, welchen Stoff es auch an Homogenität und Wasserdichte übertrifft.

2) Für Lösungsgemische, welche organische Häute angreifen würden, sind gewöhnliche Thonzellen am empfehlenswerthesten; der durch sie erzielte Trennungseffekt ist jedoch 60—75mal geringer, respektive langsamer, als der mittelst Goldschlägerhäutchens hervorgebrachte.

3) Alle Erscheinungen der Diffusion treten in gesteigertem Maße auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt (unter der Luftpumpe von Luft befreit) werden; jedoch ist die Volumzunahme des Lösungsgemisches im Dialysator relativ beträchtlicher als die Zunahme der austretenden Stoffmengen, und die letztere wiederum hängt von der relativen Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe ab. Je schneller ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, desto beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuirung dieses Diaphragmas erfährt.

4) Die Evacuirung eines Diaphragmas muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, am besten nach jedem Versuch.

5) Nach vorhergegangener Evacuirung findet Endosmose auch bei solchen Diaphragmen und porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergrößerung der inneren Flüssigkeit nicht zeigten.

6) Eine dialytische Trennung wird um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äußere Wasser erneuert wird; spätestens muss die Erneuerung dann geschehen, wenn die Flüssigkeit innen und außen in Bezug auf den diffusibleren Stoff des Lösungsgemisches nahezu gleiche Concentration angenommen hat. Dieser Termin hängt ab von dem angewendeten Diaphragma und der relativen Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Gemische. Er ist bei Goldschlägerhäutchen und *NaCl* z. B. sechs Stunden.

In mancher Hinsicht haben übrigens die Untersuchungen von Zott die Resultate früherer Forscher nicht bestätigt. So war er namentlich nicht im Stande, einen prinzipiellen Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeiten von Krystalloid- und Colloidsubstanzen aufzufinden. Er spricht dies in folgendem Satze aus:

»Lösungsgemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, können auf dem Dialysator um so leichter und vollständiger getrennt werden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten dieser Stoffe auseinander liegen; dieser Umstand und nicht die eventuelle Zugehörigkeit zu der Klasse der sogenannten Krystalloide oder Colloide ist maßgebend für die dialytische Trennung.«

Möglicherweise ist dieser Mangel an Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Beobachter in den schon oben erwähnten chemischen Umsetzungen der Lösungen begründet. Darauf weist eine Beobachtung von E. N. v. Regéczy (1884) hin, welcher fand, dass Eiweiß gegen Salzlösung außerordentlich viel leichter diffundirt, als gegen Wasser, dass die Diffusion dagegen erschwert wird, wenn der Eiweißlösung selbst Salz beigemischt wird. Druck von der Seite der Eiweißlösung her beförderte die Diffusion derselben ebenfalls.

Gewöhnlich betrachtet man Eiweiß als eine Colloidsubstanz, welche nicht im Stande ist zu krystallisiren; dass aber thatsächlich eine Umwandlung von Eiweiß in einen krystallinischen Körper möglich ist, zeigen die schon oben erwähnten zahlreichen Beobachtungen über die Bildung von krystallisirtem Eiweiß aus Salzlösungen.

Wibel (1883) führte mit Kochsalz und Wasser Untersuchungen in großem Maßstabe aus, nicht wie die früheren Beobachter in ruhenden, sondern strömenden Flüssigkeiten, wobei sich herausstellte, dass schon verhältnismäßig geringe Bewegungen den Verlauf der Osmose erheblich beeinflussen können, was übrigens schon a priori sich erwarten lässt, da durch die Bewegung das Concentrationsgefälle innerhalb der Membran durch Fortspülen der verdünnt gewordenen Salzlösung und des mit Salz verunreinigten Wassers wesentlich erhöht wird.

k) Osmose.

Giebt man dem Gefäß, in welchem die Salzlösung sich befindet, die Form einer Flasche, deren Hals sich in eine enge Röhre fortsetzt, so sieht man, weil in gleichen Zeiten mehr Wasser zur Salzlösung hereindringt, als Salzlösung nach außen diffundirt, die Salzlösung in der Röhre mehr und mehr emporsteigen, bis schließlich der Druck so groß wird, dass durch die Poren der Membran ebensoviel Lösung hinausgetrieben wird, als gleichzeitig Wasser von außen nach innen wandert. Der erste Versuch über diese als Osmose bezeichnete Erscheinung rührt von Nollet her; Parrot, Dutrochet, Jerichau, Brücke, Vierordt u. A. haben dieselbe weiter verfolgt.

Ganz besonders interessant sind die Untersuchungen von Pfeffer (1877), welcher die Poren der Thonzelle mit sogenannten Niederschlagsmembranen verstopfte. Gewöhnlich wurde zu diesem Zwecke die Thonzelle zuerst mit Wasser getränkt, dann mit Ferrocyankaliumlösung gefüllt, während sie gleichzeitig in Kupfervitriollösung eingetaucht wurde. Die beiden Lösungen (Membranogene) diffundirten in die Poren der Thonzelle hinein, trafen zusammen und bildeten in den Poren häutige, dicht anschließende Niederschläge von Ferrocyankupfer. Bei den meisten Versuchen wurde einfach die Thonzelle zunächst mit Kupfervitriol getränkt und dann Ferrocyankalium eingegossen. Es zeigte sich, dass derartige Niederschlagsmembranen für Lösungen von Gummi und reinem Dextrin vollkommen undurchlässig sind, dass Zuckerlösung nur in Spuren hindurchdringen kann, in weit höherem Grade dagegen Lösungen von Chlorkalium, Kaliumnitrat, Ammoniumacetat, Salzsäure und Kaliumsulfat. Am einfachsten gestalteten sich die Vorgänge, wenn nur Wasser durch die Membran durchdrang, d. h. auf der äußeren Seite der Thonzelle sich reines Wasser befand und im Innern Gummilösung, Zucker u. dergl. In dem angebrachten Steigrohr wurde dann ein stetiges Steigen der Flüssigkeitssäule beobachtet, worüber eingehende Messungen ausgeführt wurden. Beispielsweise fanden sich bei fünfprocentiger Zuckerlösung die Steigungen pro Stunde bei:

7,1° 5,9 mm, bei 17,6° 9,4 mm, bei 32,5° 13,3 mm.

Auf Grund dieser Versuche von Pfeffer stellt van t'Hoff scharfsinnige und originelle theoretische Betrachtungen an, durch welche er zu gewissen Analogien zwischen verdünnten Lösungen und Gasen gelangt, bezüglich deren hier auf das Original*) verwiesen werden muss. Ich gebe davon nur eine kleine Stelle wieder, welche geeignet erscheint,

*) Zeitschrift für physikalische Chemie. 1887. I, 481.

über die Vorstellungen, von welchen van t'Hoff bei seinen Schlüssen ausgeht, zu orientiren. Dieselbe lautet:

»Zur Umschreibung, vom theoretischen Gesichtspunkte zunächst, der Größe, um welche es sich im Nachfolgenden hauptsächlich handeln wird, denke man sich ein mit z. B. wässriger Zuckerlösung vollkommen angefülltes Gefäß A, welches selbst in Wasser B befindlich ist (Fig. 288 und 289). Falls nun die vollkommen feste Wand des Gefäßes durchlässig für Wasser ist, undurchlässig jedoch für den darin gelösten Zucker, wird bekanntlich die wasseranziehende Wirkung der Lösung den Eintritt von Wasser in A veranlassen, der jedoch bald durch den Druck, welchen das (in minimaler Menge) eintretende Wasser zur Folge hat, seine Grenze erreicht. Unter diesen Umständen besteht Gleichgewicht und auf die Gefäßwand wird der Druck ausgeübt, den wir im Nachfolgenden als osmotischen Druck bezeichnen werden. Selbstverständlich ließe sich dieser Gleichgewichtszustand auch von vornherein, das ist also ohne vorhergehenden Wassereintritt, in A herstellen, indem dieses Gefäß z. B. mit einem Kolben P verbunden wird, der einen dem osmotischen gleichkommenden Druck ausübt. Man ersieht dabei, dass es dann auch durch Steigerung oder Minderung dieses Kolbendrucks möglich ist, willkürliche Concentrationsänderungen in der Lösung zu bewirken, welche unter Bewegung des Wassers durch die Gefäßwand in der einen oder andern Richtung stattfinden.«

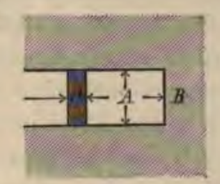


Fig. 288.



Fig. 289.

Das Wesentliche der van t'Hoff'schen Betrachtungen beruht also darin, dass er die Diffusionserscheinungen unter Druck als »umkehrbare Zustandsänderungen« im Sinne der mechanischen Wärmetheorie auffasst, wodurch es dann möglich wird, die Formeln, welche die Thermodynamik für derartig umkehrbare Processe giebt, auch auf diesen Fall anzuwenden.

Das Wasser hat ein gewisses Bestreben, sich mit der Zuckerlösung zu mischen, stößt aber dabei auf ein Hindernis, insofern der den Cylinder abschließende Kolben die Volumvergrößerung der Zuckerlösung erschwert. Je größer das Vereinigungsbestreben von Wasser und Zucker, mit um so größerer Kraft wird der Kolben zurückgedrängt, und man kann also umgekehrt aus der Kraft, welche nöthig ist, den Kolben festzuhalten, einen Schluss ziehen auf die Größe der freien Energie, welche die beiden Körper in Folge ihrer Trennung besitzen, sei es, dass diese Energie aus dem Wärmevorrath der Umgebung geschöpft wird oder dass sie in Form potentieller Energie irgendwelcher Anziehungskräfte, welche die

physikalische Mischung bedingen, existirt. van t'Hoff betrachtet die Kraft als Maß für die chemische Affinität, was mit den hier angenommenen Definitionen insofern nicht übereinstimmt, als hier Verbindungen nach veränderlichem Verhältnis als physikalische Verbindungen bezeichnet werden und der osmotische Druck sich auch in solchen Fällen zeigt, wo kein Grund zu der Annahme vorliegt, als sei die physikalische Verbindung auch von einer chemischen begleitet.

In der That giebt es auch eine Reihe von Erscheinungen, die zunächst noch wenig mit den Anschauungen van t'Hoff's zu harmoniren scheinen und jedenfalls noch eingehender Untersuchung bedürfen.

So müsste man erwarten, dass der osmotische Druck besonders stark hervortrete bei Salzlösungen, welche mit Wasser chemische Verbindungen eingehen können (Hydrate, krystallwasserhaltige Verbindungen), dagegen nur schwach bei solchen Substanzen, die weder solche Hydrate bilden, noch auf die Eigenschaften des Wassers, wie Gefrierpunkt, Siedepunkt u. s. w., energisch einwirken und auch beim Lösen nur unbedeutende Wärmetönung zeigen, wie dies von den meisten Colloiden gesagt werden kann. Man hat nun zwar allerdings längere Zeit hindurch angenommen, dass dergleichen Stoffe wirklich keine erhebliche Einströmung (Endosmose) des Wassers veranlassen könnten, allein sowohl ältere wie neuere Versuche stehen damit im Widerspruch. So sagt Zott (1886):

»Auch langsam diffundirende Stoffe, also die sogenannten Colloide, sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystalloide erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung befindlichen Stoffes, des Exosmose, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungsgemisch befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden.«

Schon Graham*) (1861) hatte ähnliche Beobachtungen gemacht und war gerade durch diese zu dem Schlusse geführt worden, dass die osmotischen Erscheinungen wesentlich von den einfachen Diffusionserscheinungen zu trennen seien. Als er nämlich ein mit Blase verschlossenes Gefäß, in welchem sich Traganthpulver befand, in Wasser brachte, so quoll der Traganth in bekannter Weise ganz energisch auf und zog fortwährend Wasser von außen nach innen, während von innen nach außen gar nichts übertrat. Er beobachtete ferner, dass thierische Membranen und ähnliche zur Osmose geeignete Stoffe in reinem Wasser mehr Quellungswasser an sich anziehen, als in Salzwasser, und so führte er denn die Osmose schließlich ganz auf Quellungserscheinungen zurück.

---

*) Wie auch Liebig, Liebig's Annalen CXXI, 78. 1862.

Eine weitere Bestätigung erhielt diese Erklärungsweise durch ein Experiment von Ludwig (1849), aus welchem sich erkennen ließ, dass ein quellbarer Körper in Salzlösung diese nicht unverändert in sich einsaugt, sondern nur eine verdünntere Salzlösung. Es kann dies in der Art nachgewiesen werden, dass man ein Stück ganz trockene Blase in völlig concentrirte Kochsalzlösung einbringt und das Gefäß luftdicht verstöpselt. Nach einiger Zeit krystallisirt Kochsalz aus. Bringt man die so mit Kochsalz durchtränkte und wohl abgetrocknete Blase in eine stählerne Handpresse und presst sie kräftig zusammen, so wird ein Theil der aufgenommenen Lösung wieder ausgedrückt und es zeigt sich, dass derselbe die Concentration der ursprünglichen Lösung besitzt.

Hiernach kann man sich vorstellen, dass das Aufquellen trockener Blase in einer Salzlösung sich aus zwei Vorgängen zusammensetzt. Einestheils wird die Salzlösung unverändert in die Poren der Membran, wie in einen Schwamm eingesaugt, andertheils wird eine gewisse Menge Wasser von der Blase der Salzlösung entzogen und für sich allein chemisch gebunden, indess nicht soviel, wie die Blase in reinem Wasser binden könnte. Vielleicht existiren mehrere Hydrate der Blasensubstanz, der Einfachheit halber soll angenommen werden zwei, und in Salzlösung kann sich nur das wasserärmere bilden, in reinem Wasser dagegen das wasserreichere. Bringt man das wasserreichere Hydrat in Salzlösung, so giebt es einen Theil seines Wassers ab und verwandelt sich in das wasserärmere.

Bringt man eine Blase als Scheidewand zwischen reines Wasser und Salzlösung, so wird sie sich auf der Seite des ersteren in wasserreicheres, auf der andern in wasserärmeres Hydrat verwandeln. Dazwischen bildet sich eine Grenze der beiden Hydrate. Wird diese durch irgend welchen Umstand nach der Seite der Salzlösung verschoben, so stellt sich alsbald von selbst wieder Gleichgewicht her, indem die Salzlösung den Ueberschuss an wasserreicher Verbindung zerstört dadurch, dass sie selbst das überschüssige Wasser aufnimmt. Wird umgekehrt die Grenze nach der andern Seite verschoben, so verwandelt das angrenzende Wasser alsbald den Ueberschuss an wasserärmerer Verbindung auf seine Kosten in wasserreichere und stellt so den normalen Verlauf der Grenze wieder her. Hierbei wird also stets die Menge des reinen Wassers vermindert, die Salzlösung dagegen unter gleichzeitiger Verdünnung vermehrt, es wandert immer mehr Wasser auf die Seite des Salzes. Die postulirten Störungen der Grenze können nun z. B. durch unregelmäßige Bewegungen der Flüssigkeiten in den Poren der Membran bedingt werden. Erfüllt sich eine solche Pore vorübergehend ganz mit Wasser, so wird ein Ueberschuss der wasserreicheren Verbindung hervorgerufen, das Gegentheil, wenn sie sich mit Salzlösung erfüllt.

Guébhard (1879) constatirte, dass die Osmose des Alkohols durch Guttapercha ruckweise stattfindet. Ohne dass sichtbare Poren an der Membran wahrzunehmen waren, traten doch plötzlich da und dort kleine Wirbel des (gefärbten) Alkohols auf, welche nur veranlasst sein konnten durch eine energische Contaktbewegung in kleinen, die Membran ganz durchdringenden Canälchen.

Abgesehen von solchen Unregelmäßigkeiten in Folge von Contaktbewegung, wird übrigens in den Poren eine Diffusionsbewegung gewöhnlicher Art, ebenso wie bei völliger Abwesenheit der Membran zu Stande kommen, welche ebenfalls Wasser nach der Seite der Salzlösung fördert, gleichzeitig aber auch Salzlösung nach der Seite des Wassers. Auch dieser Vorgang wird die Grenze der beiden Hydrate innerhalb der Membran zu stören suchen, indem er eben die Grenze an einer andern Stelle hervorzurufen sucht, als sie eintreten würde, wenn lediglich ein Einsaugen des Wassers stattfände, wobei wesentlich die Reibung, nicht die Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren in Betracht käme.

Thatsache ist jedenfalls, dass sowohl eine Bewegung des Wassers nach Seiten der Salzlösung (Endosmose), wie auch eine wesentlich schwächere Bewegung der Salzlösung nach Seiten des Wassers (Exosmose) stattfindet, Vorgänge, die völlig von einander unabhängig zu sein scheinen.

Zu anderen Resultaten kam allerdings Jolly, welcher eine constante Beziehung zwischen beiden gefunden zu haben glaubte.

Jolly nennt endosmotisches Aequivalent die Zahl von Gewichtseinheiten Wasser, die sich gegen eine Gewichtseinheit des gelösten Körpers austauscht, falls eine Lösung des Körpers und reines Wasser durch eine thierische Membran getrennt sind. Er glaubte, dass diese Zahl unabhängig sei von der Concentration, was aber von Ludwig (1849) bestritten wurde. Eckhard zeigte durch sorgfältigere Versuche, dass das endosmotische Aequivalent von Kochsalz zwischen 8,4° und 43,5° unabhängig ist von der Temperatur, dass es ferner unabhängig ist von der Richtung der Diffusion, d. h. ob diese im Sinne der Schwerkraft oder entgegen gerichtet sei, dass es dagegen abhänge von der Concentration und zwar derart, dass der Salzstrom der Concentration nahezu proportional, der Wasserstrom aber in wesentlich höherem Maße wachse. Trockene Membranen gaben höhere endosmotische Aequivalente als ursprünglich angefeuchtete. Die Diffusionsgeschwindigkeit zeigte sich gleichfalls unabhängig von der Diffusionsrichtung, dagegen nahm sie mit wachsender Temperatur zu, indess nicht proportional mit derselben. Die Größe des Druckes war innerhalb sehr weiter Grenzen ohne Einfluss auf den Salzstrom.

Hiernach scheint es, dass Jolly's endosmotische Aequivalente that-

sächlich keine constanten Größen und folglich auch ohne Bedeutung sind. Es muss der Zukunft überlassen bleiben, mehr Licht in diese Verhältnisse zu bringen.

Bei der obigen Betrachtung über den Einfluss der Quellung auf die osmotischen Erscheinungen wurde angenommen, dass die Quellung ein chemischer Vorgang, beruhend auf der Bildung bestimmter Hydrate, sei. Wäre dies nicht der Fall, bestände die Quellung vielmehr in einer Art Lösung des flüssigen Körpers im festen, so würden nichtsdestoweniger mutatis mutandis die Folgerungen dieselben sein, ja es ist sogar bereits experimentell nachgewiesen worden, dass einfache Lösungserscheinungen bei Ausschluss aller Poren vollkommen ausreichend sind, um Effekte hervorzubringen, die den osmotischen ganz ähnlich erscheinen.

Lhermite (1854) brachte zwischen Wasser und Alkohol eine Schicht Ricinusöl. Der Alkohol löste sich dann theilweise in dem Oel auf, wurde aber andererseits durch die angrenzende Wasserschicht wieder entzogen und so stellte sich eine stetige Diffusionsströmung (Contaktbewegung?) des Alkohols durch das Oel hindurch her, durch welche, da sie der Schwere entgegen wirkte, eine gewisse mechanische Arbeit geleistet wurde. Das Wasser, welches nicht merklich in Oel löslich ist, wanderte nicht in gleicher Weise zum Alkohol, wie dieser zum Wasser. Wurden Wasser und Alkohol durch eine poröse Thonschicht (Thonzelle) getrennt, welche Wasser leichter als Alkohol durchsickern lässt, so fand durch die Poren hindurch eine Mischung der beiden Flüssigkeiten statt, indess derart, dass in gleichen Zeiten mehr Wasser durch die Zwischenwand durchging, als Alkohol. Auch in diesem Falle trat eine Verschiebung der Flüssigkeiten entgegen der Schwere ein, es wurde Arbeit geleistet.

Wurde der Versuch in der Weise ausgeführt, dass die Thonzelle mit Alkohol gefüllt und durch einen dichtschließenden Stöpsel mit Steigrohr verschlossen wurde, so wurde der Stand der Flüssigkeit entsprechend dem reichlicheren Eindringen von Wasser immer höher. Wurde nun aber vor der Füllung des Apparates die Wand der Thonzelle mit Ricinusöl getränkt, so fand das Umgekehrte statt, der Alkohol sank in dem innern Rohre.

l) Adsorption.

Oben wurde eines Versuches gedacht, bei welchem gezeigt wird, dass ein in ein Gemenge zweier Lösungen eingetauchtes Stück Gallerte vorzugsweise die eine Lösung in sich einsaugt, da diese rascher diffundirt als die andere. Hierbei wurde stillschweigend angenommen, dass der Process ein umkehrbarer sei, dass also, wenn die Gallerte sich mit Lösung gesättigt hat und nun in reines Wasser gebracht wird, die Salz-

lösung in gleicher Weise durch Diffusion allmählich wieder hinauswandert. In manchen Fällen trifft dies zwar zu, doch nicht in allen. Man kann z. B. ein Stück Kieselgallerte, welches mit Chlorkaliumlösung gesättigt ist, leicht von dieser befreien, wenn man es längere Zeit in Wasser legt. Legt man es nun in Alkohol, so verdrängt dieser das Wasser. Ebenso kann man nun diesen durch Benzol verdrängen, dieses durch Olivenöl u. s. w.

Ganz anders verhalten sich aber manche Farbstoffe,* z. B. Fuchsin, die einmal aufgesogen nicht oder nur schwer wieder herauszubringen sind.

Man bezeichnet diese eigenthümliche, noch keineswegs ganz aufgeklärte Erscheinung als Adsorption. Man stellt sie sich vor als eine Art Flächenanziehung, vermöge welcher die festen Körper im Stande sind, aus einer Lösung einen Bestandtheil auf ihrer Oberfläche zurückzuhalten und so eine Scheidung zu bewirken.

Würde es sich hierbei nur um Adsorption gelöster fester Körper handeln, so könnte man denken, dass der Process der Bildung von Schichtkrystallen analog sei, dass die Adsorption erst eintrete, wenn eine bestimmte Concentration, der Sättigungspunkt des gelösten Körpers in Bezug auf den adsorbirenden erreicht ist und dass die Ablagerung ein Ende nehme, sobald eine Schicht von minimaler Dicke gebildet ist, indem nun die Lösung durch diese von der adsorbirenden Substanz abgeschlossen ist und das Erreichen des Sättigungspunktes bezüglich der letzteren eine viel höhere Concentration erfordern würde. Allein die Erfahrung zeigt, dass die Adsorption nicht erst bei Erreichung einer bestimmten Concentration, sondern schon bei äußerst geringem Gehalte an adsorbirbarer Substanz und nicht allein bei gelösten festen Körpern, sondern auch bei flüssigen (und gasförmigen) eintritt. Nach allem scheint es sich in den meisten Fällen um Bildung einer dünnen Schicht einer chemischen Verbindung zu handeln, doch giebt es freilich viele Beispiele, bei welchen an eine solche nicht zu denken ist.

So beobachteten z. B. Quincke und Wagenmann*) (1860), dass gebrannter Thon und Quarzsand aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser letzteres adsorbiren, so dass wässriger Alkohol dadurch stärker wird.

Gerstmann (1886) fand, dass z. B. beim Durchgang einer 30%igen Alkohollösung durch Quarzsand der zuerst austretende Alkohol concentrirter ist als der aufgegossene, der darauf folgende verdünnter und dass erst dann Alkohol von der ursprünglichen Concentration durchfiltrirt.

Quarz, Thon u. s. w. scheinen (nach Quincke, 1877) kohlensaures Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. besonders stark zu adsor-

*) Vergl. auch Willibald Schmidt, Pogg. Ann. XCIX, 370, 1856 und Duclaux, Ann. d. chim. et phys. (4) XXV, 486, 1875.

biren. Neue ungebrauchte Thoncylinder, wie sie für galvanische Batterien gebraucht werden, halten selbst nach lange fortgesetztem Auslaugen Salz zurück und Gerstmann fand, ähnlich wie bei Alkohol, auch bei Lösungen von Kochsalz, Oxalsäure und Natronlauge, sowohl bei porösen Thonzellen, wie Quarzsand und thierischen Membranen Bildung von Wandschichten mit wechselnder Zusammensetzung.

Legt man Palladiumschwamm in verdünnten Alkohol, so wird dieser nach Graham in Folge der vorwiegenden Adsorption von Alkohol schwächer, also spezifisch schwerer.

Eine der auffallendsten und bereits seit langer Zeit bekannte Adsorptionserscheinungen ist die Fähigkeit der Kohle, aus Lösungen Farbstoffe anzuziehen. Lowitz (1791) bemerkte die Erscheinung zuerst bei Holzkohle, Figuier (1810) in verstärktem Maße bei Thierkohle. Payen (1822) fand ferner, dass auch Kalk und Graham (1830), dass auch verschiedene Salze, wie Bleinitrat, Bleiacetat, Brechweinstein, Kupfersulfat, Kupferammoniumsulfat, Silbernitrat u. s. w., adsorbirt werden. Nach Weppen (1845) findet dabei eine chemische Zersetzung statt, so dass vorzugsweise die Basis adsorbirt wird. Endlich beobachtete Filhol (1852), dass auch andere Körper als Kohle, wenn auch nicht in gleichem Grade, Adsorptionsvermögen besitzen. van Bemmelen (1881) beobachtete auch bei Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxydhydrat Erscheinungen, die muthmaßlich hierher gehören, obschon dabei entschieden chemische Wirkungen stattfinden.

Moszenk (1885) fand, dass die Adsorption von verschiedenen Stoffen, wie Traubenzucker, Glycogen und Farbstoffe mit steigender Temperatur wächst, wie auch schon früher Filhol (1882) gefunden hatte. Eigentlich hätte man erwarten sollen, dass sie abnehme.

Nach Graham (1830) zeigt schwach geglühte Kohle ein sehr bedeutendes Adsorptionsvermögen, stark geglühte dagegen kaum merkliches. Es hängt dies damit zusammen, dass die Kohle durch starkes Glühen überhaupt andere Eigenschaften annimmt.

Ventzke (1853) theilt die Beobachtung mit, dass unter Umständen bei der Adsorption durch Kohle eine außerordentlich starke Erhitzung eintreten kann, welche fast an die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen erinnert. Wurde nämlich sehr feinkörnige, etwa 60 Körner pro Milligramm enthaltende Thierkohle bester Qualität in großen Mengen in warmen, mit kochendem Wasser ausgespülten und die Wärme schlecht leitenden Gefäßen mit Rohrzuckerlösung von 1,3 spezifischem Gewicht und 85° bis 95° Temperatur zusammengebracht, so erfolgte eine Explosion, indem das Wasser durch die freiwerdende Wärme bis zur Verflüchtigung erhitzt wurde.

Ein bekannter und wegen seiner Wichtigkeit für die Bodenkultur

vielfach untersuchter Fall von Adsorption ist die Bindung löslicher Salze durch den Erdboden. Liebig betrachtete dieselbe als physikalische Oberflächenanziehung, weil die Bindung anscheinend nach völlig veränderlichen Gewichtsverhältnissen stattfindet und dabei keinerlei chemische Wechselzersetzung beobachtet wird. Nach van Bemmelen (1878) sind indess diese Annahmen unrichtig und die Bindung wäre in allen Fällen als eine chemische zu betrachten. Er fand nämlich, dass von Lösungen von Salzen mit starken Säuren das basische Oxyd in Wechselzersetzung durch die Kieselsäure der basischen Silikate der Erde gebunden wird und bei Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren oder von freien Alkalien das in der Erde vorhandene Kieselsäurehydrat in Wirkung tritt, indem es damit lockere unlösliche Verbindungen bildet, die selbst wieder mit Lösungen von Salzen stärkerer Säuren in Wechselzersetzung treten können. Aus diesem Grunde kann das Adsorptionsvermögen der Erde durch Zusatz von kohlensaurem Kalk oder Alkali erhöht werden.

A. König (1882) prüfte das Verhalten von Moorboden gegen Lösungen und fand, dass solcher aus alkalischen Lösungen das Alkali mechanisch festzuhalten vermag und zwar um so mehr, je geringer der Aschengehalt. Die beigemengten Aschenbestandtheile bedingten nebenbei auch eine je nach ihrer Menge mehr oder minder erhebliche chemische Absorption des Alkali.

Famintzin fand, dass dünne Kieselsäuremembranen, in oben (pag. 547) beschriebener Weise hergestellt, Fuchsin mit Begierde aufnehmen, Carminlösung dagegen gar nicht. Diese Erscheinung ist übrigens schon früher bei Hydrophan beobachtet worden.

Behrens (1871) berichtet hierüber: ... »Reiner Hydrophan färbt sich in wässriger Fuchsinlösung in wenigen Minuten dunkelroth, in concentrirten Lösungen fast schwarz. ... Die Farbe haftet so fest in dem Gestein, dass sie durch Wasser auch bei Siedhitze nicht ausgezogen wird, heißer Alkohol löst sie dagegen in kurzer Zeit. Will man sich dieser Reaktion (bei Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen) bedienen, so macht man am besten den Schliff ein wenig dicker, als man es gewöhnlich zu thun pflegt, und bringt auf seine Oberfläche einen möglichst hohen Tropfen Farbstofflösung, worauf man ihn, mit einer kleinen Pappschachtel bedeckt, für einige Stunden bei Seite stellt. (Es ist zweckmäßig, nur die Hälfte des Schliffes zu färben oder den Rand ungefärbt zu lassen. ...) Nachdem man nun den Schliff zuerst mit Wasser, dann mittels eines mit Spiritus schwach befeuchteten Läppchens gereinigt hat, schleift man, um ganz sicher alles an Unebenheiten und Verunreinigungen der Oberfläche adhärirende Anilinroth zu entfernen, kurze Zeit auf der matten Glasplatte mit dem feinsten Smirgel und vielem Wasser, worauf man das Präparat in Canadabalsam einlegt.«

Hierher gehört ferner die Herstellung der sogenannten »Lacke«, d. h. Farben, die erhalten werden durch Erzeugung eines farblosen Niederschlages, z. B. von Thonerde in einer durch einen organischen Farbstoff, z. B. Blauholzextrakt, gefärbten Lösung. Der Niederschlag bindet dann, nach der gewöhnlichen Auffassung, den Farbstoff durch »Oberflächenanziehung«. In manchen Fällen, z. B. bei Herstellung der Eosinlacke, ist freilich kaum zweifelhaft, dass die Verbindung als eine wahre chemische Verbindung aufzufassen ist.

Eine weitere Erscheinung, die ebenfalls als Oberflächen-Bindung aufgefasst werden kann, wenigstens nach der Ansicht von Duclaux (1872) und den schon sechs Jahre früher erhaltenen Resultaten von Personne, ist die Jodstärke.

Dass die Stärke durch Jod blau gefärbt wird, wurde bereits von Stromeyer (1814) entdeckt. Die Reaktion spielt bekanntlich bei chemischen und botanischen Untersuchungen eine große Rolle. In neuester Zeit hat F. Mylius (1887) gefunden, dass auch Cholsäure mit Jod eine ähnliche Verbindung eingeht, welche weit mehr als die Jodstärke die Eigenschaften einer eigentlichen chemischen Verbindung besitzt. In Folge dessen gelangt er zu der Ansicht, dass die Absorption von Jod durch Stärke auf Bildung einer neuen chemischen Verbindung beruhe, welche vermuthlich die Zusammensetzung $HJ(C_6H_{10}O_5)_n$ habe.

Ganz ähnlich der Bindung von Farben bei Herstellung von Lacken ist die Fixirung von Farben auf Geweben durch sogenanntes »Beizen«, und schließlich gehört hierher auch die »unechte« Färbung ohne Beize, indem viele organische Faserstoffe, Horn, Leim, Holz u. s. w., im Stande sind, die Farbstoffe aus concentrirten Lösungen an sich zu ziehen, sie aber in verdünnten Lösungen oder dem reinen Lösungsmittel wieder abgeben.

Sehr vielfach werden diese Farbstoffabsorptionen von Mikroskopikern angewandt, um die verschiedenen Theile der thierischen und pflanzlichen Zellen deutlicher oder überhaupt unterscheiden zu können. Eine der ältesten und bewährtesten dieser Tinktionsmethoden ist die Carmintinktion nach Gerlach (1858). Hierzu dient eine sehr verdünnte Carminlösung in Wasser mit einer Spur Ammoniak, in welche das betreffende Gewebestückchen für einige Zeit eingelegt wird. Das Carmin wird vorzugsweise von den Zellkernen und fast gar nicht von der Intercellularsubstanz aufgenommen.

Ein anderes wichtiges Tinktionsmittel ist das Hämatoxylin, welches in Alkohol gelöst und mit Alaunlösung versetzt wird. Es giebt schöne violette Färbungen. Von den zahlreichen Theerfarbstoffen, welche die neuere Chemie entdeckt hat, werden ebenfalls manche mit mehr oder minder großem Nutzen verwendet.

In neuester Zeit hat man sogar versucht, lebende Zellen zu färben. So hat Pfeffer (1886) einzelne Anilinfarben, wie Methylenblau, Methylviolett, Fuchsin, Bismarckbraun, Cyanin u. s. w., in verschiedene Algen, wie Spirogyra, Zynema, und zarte Wurzelhaare, z. B. von Trianea, Azolla u. s. w., einzuführen vermocht, während dagegen andere, wie z. B. Anilinblau, Eosin, Kongoroth u. s. w., versagten. Lebende Zellkerne nahmen in keinem Falle Farbe auf, sondern nur Zellsaft oder Protoplasma.

Sobald ein Zellkern sich färbte, war dies ein sicheres Zeichen, dass die betreffende Zelle im Absterben begriffen war. Der Procentgehalt der färbenden Lösungen durfte nur ein äußerst geringer sein (ein bis zwei zehntausendstel Procent). Es hatte den Anschein, als sei das Hinderniss der Diffusion eine das Protoplasma umgebende Hautschicht, welche für einzelne sehr verdünnte Farbstoffe und Säuren durchlässig ist, nicht aber für Salze.

Humussäure löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht auf, in kaltem nur sehr schwer. Beim Abkühlen der heißen Lösung gelangt sie indess nicht zur Abscheidung, wohl aber, wenn die Lösung gefriert. Beim Wiederaufthauen löst sie sich dann nicht mehr.

Dieser durch Gefrieren erhaltene Niederschlag hat Adsorptionsvermögen und vermag aus Humussäurelösung von Neuem solche niederzuschlagen, so dass also ein einmal entstandener Niederschlag allmählich sämmtliche Humussäure an sich anzieht.

Humussäure scheint von lebenden Pflanzen aufgenommen werden zu können, allerdings unter gleichzeitiger chemischer Veränderung, denn lässt man Zwiebeln in Wasser wachsen, welches durch Humussäure gelbbraun gefärbt ist, so wird es nach und nach völlig entfärbt.

Bezüglich der Adsorption von Farbstoffen durch Krystalloide findet A. F. W. Schimper (1881) Folgendes:

»Es sind namentlich die Anilinfarbstoffe (Fuchsin, Anilinblau), welche von den Krystalloiden gierig aufgesogen werden, so dass eine lebhaft gefärbte Lösung von den darin liegenden Krystalloiden innerhalb zwölf Stunden vollständig entfärbt wird.

»Die Aufnahme des Farbstoffs geht langsam und bei den verschiedenen Arten von Krystalloiden übrigens mit verschiedener Schnelligkeit vor sich; die natürlichen Krystalloide und die künstlichen Drechsel's werden rascher gefärbt, als diejenigen Schmiedeberg's.

»Die Färbung geschieht nicht merklich in centripetaler Richtung; in jedem Stadium derselben ist das Krystalloid vielmehr in seiner ganzen Masse gleichmäßig gefärbt, wie man es beim Auflösen der sorgfältig ausgewaschenen Krystalloide leicht bemerken kann. Auch scheint die Färbung ohne jeden Einfluss auf die optischen Eigenschaften, sowie auf das

Verhalten gegen Reagentien zu sein. Ein Dichroismus der gefärbten Krystalloide ist nicht sichtbar.«

Verschiedene Farben werden mit verschiedener Geschwindigkeit absorbirt, so dass, wenn man ein Gemisch verschiedener Farblösungen längs eines adsorptionsfähigen Körpers hinfließen lässt, die Zusammensetzung des Gemisches sich fortwährend ändert, bis schließlich nur reines Lösungsmittel übrig ist. Am einfachsten stellt man den Versuch in der Weise an, dass man einen Tropfen der gemischten Lösung auf weißes Fließpapier aufbringt, wobei er sich dann durch Capillarität ausbreitet und verschiedenfarbige concentrische Zonen erzeugt, indem die begierig absorbirten Farbstoffe sehr bald aus der Lösung verschwunden sind und dann nur der Reihe nach die übrigen folgen.

Schönbein (1861) benutzte dieses Verhalten von Papier gegen gemischte Lösungen zu einer besonderen Art chemischer Analyse, die auch in neuerer Zeit durch Goppelsröder wieder verwerthet und noch weiter ausgebildet wurde. Schönbein verwandte 25 cm lange und 3 cm breite Streifen von weißem, ungeleimtem Papier, welche in die betreffende Lösung eingetaucht wurden. Er untersuchte dann die Höhe, bis zu welcher die verschiedenen Substanzen aufstiegen.

Ich gebe nachstehend eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Resultate seiner Versuche, welche Goppelsröder in »Romen's Journal« 1887. 2. Nr. 1 veröffentlicht hat.

»Nach Eintauchen des capillaren Papiers in einprocentige Aetzkalilösung färbten sich beim Eintauchen des capillarbenetzten Feldes in Curcumatinktur nur die unteren sieben Zehntel des Papiers braunroth. Bei Anwendung gelben Curcuma- oder gerötheten Lakmuspapiers zum Capillarversuche blieben die Färbungen der höher benetzten Stellen der Papiere unverändert, während die unteren gebräunt oder gebläut wurden. Es war also der obere Theil der Papiere nur durch Wasser benetzt und durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers das Wasser von dem damit vergesellschafteten Kali getrennt worden. Bei Anwendung einprocentiger Natron- oder Lithionlösung wurden nachher achteinhalb Zehntel des benetzten Feldes durch Curcumatinktur gebräunt und nur die oberen eineinhalb Theile blieben gelb.

»Bei Anwendung gesättigter Barytlösung wurden nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes durch Curcumatinktur gebräunt, während sich die übrigen sieben Zehntel rein gelb färbten. Nach dem Capillarversuche mit gesättigten Strontian- und Kalklösungen bräunte sich kaum der unterste zehnte Theil des benetzten Feldes in der Curcumatinktur, während neun Zehntel rein gelb gefärbt wurden.

»Als Schönbein einen capillaren Papierstreif in Schwefelsäurelösung mit einem Gehalte von einem Procente an Schwefeltrioxyd ein-

getaucht hatte, färbten nachher die unteren acht Zehntel des benetzten Feldes die mittelst eines Pinselchens aufgetragene blaue Lakmustinktur roth, während die oberen zwei Zehntel keine Wirkung auf dieselbe hervorbrachten. Bei Anwendung eines blauen Lakmusstreifs statt Filtrirpapier erhielt er dasselbe Resultat; die oberen zwei Zehntel des benetzten Feldes erschienen blau, die unteren acht Zehntel roth. Bei einprocentiger Oxalsäurelösung rötheten die unteren sieben Zehntel des benetzten Feldes die aufgetragene blaue Lakmustinktur, während die oberen drei Zehntel unverändert blieben. Einprocentige Citronen- und Weinsäurelösungen verhielten sich wie Schwefelsäure. Nach dem Capillarversuche mit einprocentiger Gallusgerbsäure- oder Tanninlösung färbten sich beim Eintauchen in eine verdünnte Ferrisalzlösung nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes blauschwarz, während die oberen sieben Zehntel farblos blieben. Aehnlich verhielt sich die wässrige Lösung der Gallussäure. Bei der Pyrogallussäure stellte Schönbein die dem Capillarversuche folgende Reaktion entweder so an, dass er das von ihr capillar benetzte Feld zuerst in Kalilösung tauchte und dann der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs aussetzte, wobei nur das untere Drittel des Feldes sich schwarzbraun färbte, während die oberen zwei Drittel farblos blieben; oder er führte das benetzte Feld direkt in eine Ozonatmosphäre ein, in welchem Falle nur der untere Theil gefärbt wurde, während der obere farblos blieb.

»Auch mit gelösten Salzen stellte Schönbein einige Versuche an. Nach dem Capillarversuche mit einprocentiger Eisenchloridlösung oder mit Lösungen anderer Ferrisalze färbte sich beim Eintauchen des benetzten Feldes in Gallusgerbsäure- oder Ferrocyankaliumlösung nur die untere Hälfte des Streifens blauschwarz oder blau, während die obere farblos blieb. Beim Einführen des mit einprocentiger Bleinitratlösung erhaltenen benetzten Capillarfeldes in Schwefelwasserstoffgas bräunten sich nur die unteren drei Fünftel, während die oberen zwei Fünftel farblos blieben. Bei einprocentiger Silbernitratlösung färbten sich sieben Zehntel des benetzten Feldes in Schwefelwasserstoffgas braun, die drei oberen Zehntel blieben farblos. Einprocentige Kupfervitriollösung verhielt sich nahezu wie Silberlösung. Bei einprocentiger Cadmiumnitratlösung färbte sich die untere Hälfte des benetzten Feldes in Schwefelwasserstoffgas gelb, die obere Hälfte blieb farblos. Einprocentige Brechweinsteinlösung machte eine Ausnahme, da das ganze benetzte Feld in Schwefelwasserstoffgas gelb wurde. Nach dem Capillarversuche mit verdünnter Chlorkalklösung bläuten nur die unteren vier Fünftel des benetzten Feldes den aufgetragenen verdünnten Jodkaliumkleister, während das oberste Fünftel denselben ungefärbt ließ.

»Das Jodkalium und das Wasser einer einprocentigen Jodkalium-

lösung wandern nahezu gleich schnell im Papiere empor; nur um ein Weniges eilt das Wasser dem Jodkalium voraus, so dass beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft das oberste Zwanzigstel des benetzten Feldes farblos bleibt, während der Rest sofort gebräunt wird.

»Beim Eintauchen eines durch eine gemeinschaftliche wässrige zweiprocentige Jodkalium- und einprocentige Aetzkalilösung capillarisch benetzten Papierstreifs in ozonisirte Luft bleibt nur ungefähr die untere Hälfte desselben farblos, während die obere Hälfte bis auf eine schmale Zone, ganz zu oberst, sich sofort bräunt. Das Wasser wandert am schnellsten; ihm folgt das Jodkalium und diesem erst das Aetzkali. Beim 3 cm hohem capillaren Benetzen eines Papierstreifs in einer durch Jod braunroth gefärbten halbprocentigen Jodkaliumlösung bleiben die oberen zwei Centimeter des benetzten Feldes farblos und der unterste Centimeter bräunt sich. Beim Eintauchen des so benetzten Papiers in ozonisirte Luft bräunt sich, mit Ausnahme der allerobersten Stelle, das farblose Feld. Am schnellsten wanderte hier wieder das Wasser, welchem das Jodkalium und diesem das Jod folgte.«

Ich verzichte auf die Wiedergabe der von Schönbein bei Farbstoffen gefundenen Resultate und gebe nun noch die Beschreibung einiger von Goppelsröder selbst ausgeführten Versuche, ebenfalls mit dessen eigenen Worten.

»Ich hing Streifen weißen schwedischen Filtrirpapiers in die wässrigen, alkoholischen, ätherischen oder sonstigen Lösungen der Farbstoffe und ihrer Gemische bei gewöhnlicher Temperatur und meistens etwa 15 Minuten einige Linien weit hinein. Gleich anfangs meiner Versuche fiel mir das auffallend große Wanderungsvermögen der Pikrinsäure auf, welche deshalb fast überall in ihrer Mischung mit anderen Farbstoffen an der die anderen Farbzonen überragenden gelben Zone zu erkennen ist. Beim Vermischen ihrer wässrigen Lösung mit einer solchen des gelben Curcumafarbstoffs, des Curcumins, kann man durch Eintauchen eines Filtrirpapierstreifs in die gemeinschaftliche Lösung die beiden gelben Farbstoffe nachher neben einander erkennen, indem man auf dem Papierstreif drei verschiedene Schichten oder Zonen bemerkt, nämlich eine oberste sehr schmale nur Wasser enthaltende, eine mittlere breite, welche die gelbe Pikrinsäure enthält, und eine dritte unterste von curcurmagelbem Aussehen. Um sich vollends davon zu überzeugen, dass hier die beiden Farbstoffe durch die Capillarität zum größten Theile schon durch eine einmalige Operation von einander getrennt worden sind, braucht man nur den Streif in verdünnte Kalilösung zu tauchen, worin die Pikrinsäureschicht verschwindet, während die Curcuminschicht gebräunt wird. Natürlich trennen sich aber die Farbstoffe bei einem solchen ersten Capillarversuche nicht vollkommen von einander ab. In

den unteren Schichten sind immer noch geringe Mengen derjenigen Farbstoffe enthalten, welche weiter hinaufgewandert sind. Schneidet man z. B. die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcumagelbe Schicht ab, löst sie für sich allein in Alkohol auf und taucht man in die erhaltene Lösung ein neues Filtrirpapier einige Linien tief ein, so bemerkt man nachher wiederum drei Zonen, von welchen die oberste nur Alkohol, die unterste Curcumafarbstoff und die mittlere, nur einige Linien breite, höchst schwach gefärbte, die gelbe Pikrinsäure enthält. Die Curcuminzone wird durch Ammoniakgas gebräunt, die Pikrinsäurezone hingegen nicht; in schwacher Alkalilösung wird die letztere durch Auflösen der Pikrinsäure entfärbt.

»Mischt man, um ein anderes Beispiel zu nennen, eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen der blauen Indigoschwefelsäure und taucht man in die entstandene grüne Flüssigkeit Filtrirpapier ein, so erhält man je nach dem Mischungsverhältnisse der beiden Farbstoffe drei oder vier einzelne Zonen. Man erhält dann vier Zonen, wenn die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besaß. Es bildet sich eine unterste breite grünliche, darüber eine zweite viel schmälere rein gelbe, hierüber wieder eine dritte Zone, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet, und schließlich eine oberste vierte Zone, welche reines Wasser enthält und einen darauf fallenden Tropfen Lakmustinktur nicht röthet. Nur drei Schichten erhält man, wenn man wenig Pikrinsäure mit viel Indigoschwefelsäure gemischt hatte; es zeigt sich eine untere ziemlich lange stark blaugrüne, eine mittlere rein gelbe und eine oberste Zone, welche verdünnte Schwefelsäure enthält. Dadurch, dass in dem bei letzterem Versuche angewandten blaugrünen Gemische das Verhältnis der Schwefelsäure zum Wasser viel größer wie beim ersten Versuche war, trennte sich von der bedeutenden Menge Schwefelsäure kein Wasser ab.

»Bei Mischung von Murexid und Pikrinsäure erhielt ich, wenn die wässrige Lösung nur sehr wenig Pikrinsäure und viel Murexid enthielt, eine breite unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Zone, worüber eine farblose, nur Wasser enthaltende sich befand. Bei einem Gemische von wenig Murexid mit sehr viel Pikrinsäure erhielt ich eine breitere Schicht von Pikrinsäure und eine untere nicht purpurrothe, sondern stark gelbröthliche. Beim Wiederauflösen der einzelnen Zonen und beim Wiederholen des Capillarversuchs kann man schließlich die einzelnen Farbstoffe scharf von einander trennen, um hernach auf jeden einzelnen die bekannten physikalischen und chemischen Reaktionen anstellen zu können.

»Im rohen, durch Einwirkung von Arsensäurelösung auf schweres Anilin fabricirten Fuchsin konnte ich mit Hülfe der Capillaranalyse stets

ganz deutlich wenigstens Spuren von Pikrinsäure nachweisen, was wohl auf chemischem Wege sehr schwierig oder mit mehr Umständen verknüpft gewesen wäre. Taucht man hingegen in die alkoholische Lösung eines schön krystallisirten reinen Rosanilinsalzes einige Millimeter weit das Filtrirpapier ein, so erkennt man schon nach wenigen Minuten vier Schichten; nämlich eine oberste farblose mit reinem Alkohol und drei andere vom helleren Rosa durchs Dunkelrosa hindurch bis zum Dunkelroth. Löst man neben dem krystallisirten chemisch reinen Rosanilinsalz auch nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man ein ganz anderes Farbenbild, nämlich drei Arten von Zonen: 1) rosaroth und dunkelroth gefärbte, 2) farblose, und 3) eine schmale schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure ich dem Fuchsin beimischte, um so breiter wurde die gelbe Pikrinsäure-, um so schmäler die braunrothe Fuchsinzone. Als ich die in Alkohol gelösten rohen Fuchsinsorten des Handels capillarisch prüfte, gaben alle, die einen mehr als die anderen, außer der rothen Schicht noch eine gelbe, welche am besten hervortritt, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentrirt anwendet und das Filtrirpapier so lange eintaucht, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papiere abgelagert hat.

»Im Azulin konnte ich capillarisch einen rosarothen Farbstoff nachweisen, was mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber übereinstimmte, nach welcher jede mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besaß, welchen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch langwierige Operationen und auch dann nur theilweise zu beseitigen im Stande waren. Beim Eintauchen eines Filtrirpapiers in die alkoholische Azulinlösung erschienen vier Zonen: eine blaue, eine violette, eine rosarothe und eine farblose, welche letztere nur Alkohol enthielt. Im alkoholischen Auszuge der blauen Schicht färbte sich Seide viel reiner blau, als in dem des gewöhnlichen Azulins des Handels. Durch Eintauchen breiter Filtrirpapierbanden in die in einem länglichen Gefäße enthaltene alkoholische Azulinlösung und durch nachheriges Ausziehen der drei einzelnen Farbzonen mit Alkohol, durch Wiedereintauchen von Filtrirpapier in die einzelnen neu erhaltenen Lösungen und durch abwechslungsweises Wiederholen der beiden Operationen erhält man endlich von der blauen, rosarothen und violetten Farbsubstanz je so viel, dass man damit kleine Seidensträhne in den drei verschiedenen reinen Nüancen zu färben im Stande ist. Die so erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth, die blaue sehr schön blau ohne violetten Stich. Es ist dies wiederum ein Beweis dafür, dass man die Farbstoffe auf capillarem Wege reinigen könnte, wobei allerdings in der Praxis das Filtrirpapier durch eine andere poröse Substanz ersetzt werden müsste.«

Von besonderem Interesse erscheint eine Bemerkung Goppels-

röder's (l. c.), dass die Trennung der Farbstoffe auch mit gläsernen Capillarröhren möglich sei: »Ich habe auch gleich beim Beginn meiner Versuche mit gläsernen Capillarröhren experimentirt, doch ist das Filtrirpapier ungleich geeigneter.« Falls nicht etwa die gebrauchten Glasröhren mit einem porösen Kieselsäureüberzug in Folge von Anätzung überzogen waren, würde hieraus hervorgehen, dass auch glatte Glasflächen Adsorptionsvermögen besitzen, dass Poren zur Scheidung der Stoffe nicht durchaus nöthig sind. Aehnliche Voraussetzungen liegen bereits Chevreul's »affinité capillaire« zu Grunde, welche neuerdings durch Versuche von Thoulet eine Stütze erfahren hat.

Thoulet (1884 und 1885) hat nämlich die schon wiederholt beobachtete Adsorption von Salzen aus Lösungen durch feste Körper durch sorgfältige Messungen nachzuweisen gesucht und hat dabei höchst bemerkenswerthe Resultate gefunden.

Wurde weißer Marmor in Kochsalzlösung eingebracht, so änderte sich der Gehalt der letzteren an Salz von 80,419 auf 80,093 Gramm pro Liter. Porzellanerde brachte in gleicher Weise eine Aenderung von 80,419 zu 79,482 g hervor. Quarz in verschieden concentrirten Chlorbaryumlösungen beziehungsweise 135,69 auf 134,26; 108,55 auf 107,31; 67,81 auf 67,28; 27,14 auf 26,49. Wurde das spezifische Gewicht von Marmorpulver in Alkohol und in Kaliumcarbonatlösung bestimmt, so ergab es sich im zweiten Falle in Folge der Adsorption von Salz größer. Wurden Quarz oder Glasstücke in Jodquecksilberjodkaliumlösung von gleichem spezifischen Gewicht gebracht, so sanken die kleinen Stücke mit relativ großer Oberfläche zu Boden.

Eine bekannte Thatsache ist, dass feine, in Wasser suspendirte pulverförmige Körper und Niederschläge durch Zusatz von Salzen zum Absetzen gezwungen werden können. Genauere Versuche hierüber sind von Adolf Mayer (1879) ausgeführt worden. Etwa 100 g thonige Erde wurden in $^1/_2$ Liter Wasser suspendirt und dann die trübe Lösung zur Klärung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit hatten sich die gröberen Theile abgesetzt und bildeten eine scharf begrenzte Erdschicht am Boden des Gefäßes, das Wasser aber blieb noch Tagelang gleichmäßig trüb und undurchsichtig. Ganz anders gestaltete sich der Vorgang, wenn das Wasser Kochsalz enthielt. Hier fielen zwar ebenfalls zunächst die gröberen Theile zu Boden, allein der Niederschlag zeigte keine scharfe Grenze gegen die trübe Lösung und diese selbst war nicht gleichmäßig trübe, sondern nach oben hin durchsichtiger und in den obersten Schichten bald völlig klar.

Nach Schulze (1866) heben Alaunlösung, Leim, kohlensaure Ammoniaklösung die Suspension feiner Pulver in Wasser sehr rasch auf. Die feinen Partikelchen sammeln sich dabei rasch zu flockigen oder käsigen Aggregaten. Mit einer Abkochung von Hausenblase ließen sich

selbst die äußerst feinen Niederschläge von schwefelsaurem Baryt, welche kaum durch Filtriren abzuscheiden sind, leicht von der Flüssigkeit trennen.

Schlösing (1870) stellte durch Suspension von Erde, welche zuvor sorgfältig von allen löslichen Salzen befreit wurde, schlammiges Wasser her, welches Monatelang nicht klar wurde. Sobald jedoch ein Kalk- oder Magnesiasalz hinzugesetzt wurde, erfolgte die Klärung sehr rasch. Besonders gut wirkten Chlorkalium, Calciumsulfat, -Nitrat, -Bicarbonat und Aetzkalk*).

Nach Grünning (1869) wird in den Niederlanden Eisenchlorid verwendet um trübes Fluss- oder Kanalwasser zu klären und als Trinkwasser brauchbar zu machen.

W. Spring (1886) spricht von einem »der Lösung nahestehenden« pseudo-colloidalen Zustand äußerst fein zertheilter in Wasser suspendirter Mineralien von Thon und Sand. In der That zeigt sich eine gewisse Aehnlichkeit, insofern sich sowohl gelöste Colloide wie diese pseudocolloidalen Stoffe aussalzen lassen, doch dürfte die Aehnlichkeit nur eine äußerliche sein, da das Aussalzen von Colloiden (S. 558) höchst wahrscheinlich auf chemischen Vorgängen beruht.

8. Physikalische und chemische Lösung.

a) Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Umstand, dass der Entstehung eines chemischen Niederschlags eine Umwandlung der Flüssigkeit vorausgeht, wie daraus geschlossen wird, dass wenigstens in manchen Fällen der Niederschlag erst nach einiger Zeit erfolgt, führt zu der weiteren Frage, ob auch in solchen Fällen von Flüssigkeitsmischungen, bei welchen kein Niederschlag entsteht, ähnliche innere Umwandlungen eintreten und wie dieselben nachgewiesen werden können. Die Versuche haben gelehrt, dass thatsächlich in zahlreichen Fällen solche Aenderungen stattfinden und namentlich in neuester Zeit ist die Geschwindigkeit der Reaktion vielfach Gegenstand eingehender Messungen gewesen.

Zur Erkennung der fortschreitenden Umsetzung diente in erster Linie die Messung der stattfindenden Wärmetönungen, dann die Messung der Aenderung der Dichte, des Brechungsexponenten, des Absorptions- und Drehungsvermögens, des Magnetismus, der elektrischen Leitungsfähigkeit,

*) Auch Knop, Lehrbuch der Agriculturchemie I, 304, 442, hatte Gleiches gefunden.

das Auftreten von Fluorescenz, sowie auch in einzelnen Fällen, wenn nämlich eine Scheidung der Umwandlungsprodukte stattfindet, die chemische Analyse. Auch die Krystallanalyse dürfte, wenigstens zur qualitativen Untersuchung der Gleichgewichtszustände in concentrirten Lösungen, nicht ohne Nutzen sein; Malaguti (1853) z. B. ermittelte die Zusammensetzung der Lösung dadurch, dass er sie rasch mit Alkohol fällte.

Die ersten Beobachtungen wurden ausgeführt von Wilhelmy (1850) und zwar bei Einwirkung von Säuren auf Rohrzuckerlösung, welche dabei bekanntlich in ein Gemisch der Lösungen von Dextrose und Lävulose gespalten wird, was sich durch starke Aenderung des optischen Drehungsvermögens kundgiebt. Andere Beispiele sind: die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Oxalsäure, die Umsetzung eines Gemenges von Natriumhyperoxyd, Schwefelsäure und Jodkalium, die Mischung von Methylacetat mit verdünnter Salzsäure, die Umlagerung von Bibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure und Bromwasserstoffsäure, die Umsetzung der Monochloressigsäure mit Wasser in Glycolsäure und Salzsäure, Kaliumchlorat und Ferrosulfat, Aethylacetat mit Natron, Acetamid mit Säuren, monochloressigsaurem Natron mit Aetznatron und dergleichen, deren nähere Beschreibung hier um so weniger nöthig erscheint, als in Ostwald's Verwandtschaftslehre, pag. 615 u. ff., eine sehr klare und ins Einzelne gehende Beschreibung und Erklärung aller darüber ausgeführten Untersuchungen und der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Versuchsdaten gegeben ist.

Hierher gehört vielleicht auch eine merkwürdige Erscheinung, welche Pfeiffer (1885) bei Mischungen von Alkohol und Aether beobachtete. »Es sinken vom Moment der Mischungen an die Leitungsfähigkeiten der Lösungen bei constanter Temperatur langsam immer tiefer, erreichen nach verschiedenen Zeiten ein Minimum und fangen von da an, ähnlich wie die alkoholreicheren Lösungen, wieder stetig in die Höhe zu gehen. ... Die Geschwindigkeit dieser Umsetzungen ist eine Funktion der Temperatur, und zwar zeigt sich, dass die Umwandlung in um so kürzerer Zeit vollendet wird, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist.«

In Zusammenhang damit steht wohl die Beobachtung von W. Ramsay und Young (1887), dass bei Mischungen von Alkohol und Aether bedeutende Volumänderungen eintreten können, nämlich Contraktionen bis zu 4% und Ausdehnungen bis zu 115%, welche auf chemische Aenderungen schließen lassen. Die Dampfspannung zeigte sich erheblich vom Volumen abhängig. Bemerkt sei noch, dass auch als Lösungsmittel z. B. für Collodiumwolle sich Gemenge der beiden Flüssigkeiten anders als die reinen Stoffe verhalten.

Nach den Beobachtungen von Iwig und Hecht (1886) bei saurem und neutralem Calciummalat sind die hergestellten Lösungen beider

Salze auf chemischem Wege, z. B. durch Auflösen von Kalkhydrat in Aepfelsäure, nur scheinbare Lösungen derselben. Erst im Laufe der Zeit tritt eine innere Umwandlung derselben ein und es scheiden sich die Salze in schwerlöslichen Krystallen aus, aus welchen die ursprüngliche sehr concentrirte, scheinbar übersättigte Lösung sich nicht wieder gewinnen lässt.

K. de Kroustchoff (1887) erhitzte 10procentige dialysirte Kieselsäurelösung mehrere Monate lang in einem Glasballon auf 250°. Es hatten sich dann doppelpyramidige Quarzkrystalle von bis zu 1 mm Länge gebildet.

Nach O. Maschke (1872) scheidet sich beim Erhitzen einer wässrigen Natriumsilikatlösung im zugeschmolzenen Rohr über 180° Kieselsäure als Quarz, unter 180° zuerst als Tridymit, dann als amorphes Kieselsäurehydrat aus.

Nicht in allen Fällen, wo eine mit der Zeit fortschreitende Aenderung von Flüssigkeiten beobachtet wird, handelt es sich übrigens um molekulare Umlagerungen. Wenn z. B. Kohlrausch zeigte, dass die elektrische Leitungsfähigkeit von frisch gereinigtem Wasser mit der Zeit rasch in hohem Maße zunimmt oder wenn sich bei den Versuchen von Spring (1883) über die Farbe des Wassers ergab, dass dieselbe im Verlauf von drei Tagen von Himmelblau in Grün übergegangen war, so beruht dies sicherlich auf dem Hinzutreten fremder Substanzen von außen; im ersten Falle wahrscheinlich durch Anätzung der Gefäßwände oder durch Auflösung hineingefallener Staubtheilchen, im zweiten Falle durch Bildung von Organismen, wie dadurch erwiesen ist, dass die Aenderung nicht eintrat, wenn dem Wasser $\frac{1}{10000}$ Quecksilberchlorid zugesetzt wurde, welches die Bildung von Organismen unmöglich machte.

b) Chemisches Gleichgewicht.

In den meisten Fällen geringer Reaktionsgeschwindigkeit ist die Umsetzung umkehrbar, d. h. sie kann sich sowohl im einen wie im entgegengesetzten Sinne vollziehen. Dann verhält sich die Lösung so, als ob beide Vorgänge zugleich stattfänden und es wird schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem der Betrag der (hypothetischen) Umsetzung im einen Sinne genau gleich ist dem der Reaktion im entgegengesetzten Sinne.

Beispiele hierfür sind: die Umsetzung von Natriumsulfat mit Salpetersäure oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure, von Salzsäure mit Natriumsulfat oder Chlornatrium mit Schwefelsäure, die Esterbildung (z. B. Alkohol mit Essigsäure), die Verseifung, die Umsetzung von Chlornatrium und Kaliumchlorat, Gypslösung und Natriumnitrat, Kupfersulfat und Kaliacetat, Kupfersulfat und Salmiak u. s. w.

Das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes kann bei solchen Reaktionen, wenn sie längere Zeit in Anspruch nehmen, dadurch erkannt werden, dass nach stattgehabter Mischung fortwährende, indess immer geringer werdende Aenderungen der Eigenschaften eintreten, bis das Gleichgewicht erreicht ist und dass sich dieser Zustand sowohl durch Mischung der ursprünglichen Stoffe, wie auch der Umsetzungsprodukte erreichen lässt. In anderen Fällen wird der Gleichgewichtszustand in ähnlicher Weise nachgewiesen, wie Umsetzung überhaupt, entweder durch Bestimmung der Wärmetönungen oder daran, dass die Eigenschaften der Mischung nicht die arithmetischen Mittelwerthe derjenigen der Componenten sind oder wenigstens nicht denjenigen Gesetzen folgen, welche man als für rein physikalische Mischungen gültig annehmen zu können glaubt.

Nicol (1884) z. B. ist der Ansicht, dass bei rein physikalischer Mischung die Summe der Molekularvolumina der gesättigten Lösung eines Gemenges zweier Salze annähernd gleich ist der Summe der Molekularvolumina derselben, wenn dieselben einzeln aufgelöst werden.

Winkelmann (1873) beurtheilt die Salzgemische nach der spezifischen Wärme der Lösung, welche, wenn keine chemische Umsetzung eintritt, das arithmetische Mittel gleich concentrirter Lösungen der Bestandtheile ist.

Bouty (1886) fand bei Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens, dass sich ein Gemenge der Lösungen von Zinksulfat und Kaliumnitrat so verhält, als ob theilweise Umsetzung in Zinknitrat und Kaliumsulfat eingetreten wäre u. s. w.

Rüdorff (1873) versuchte die Identität der durch Vermischen der Lösungen von KCl und $AmNO_3$ entstehenden Lösung und der durch Vermischen von KNO_3 und $AmCl$ entstehenden auf verschiedenem Wege durch Bestimmung des Gefrierpunkts, der Temperaturänderung beim Lösen und durch Prüfung ihres Lösungsvermögens gegenüber den Bestandtheilen zu ermitteln. Nach den ersten beiden Methoden wurden die Lösungen als identisch befunden, und zwar müsste hiernach eine vollständige Umsetzung des Salzgemisches von salpetersaurem Ammonium und Chlorkalium in salpetersaures Kali und Chlorammonium stattfinden, die dritte Probe ergab indess doch eine Verschiedenheit. Während nämlich das Gemenge von Chlorkalium und Ammoniumnitrat bezüglich der beiden reinen Salze gesättigt war, also von keinem derselben noch etwas auflösen konnte, nahmen dagegen die Lösungen von salpetersaurem Kali und Chlorammonium von den beiden Salzen Chlorkalium und salpetersaures Ammonium noch merkliche Mengen auf und zwar unter Verdrängung einer bestimmten Menge eines der gelösten Salze.

In naher Beziehung zu dem betrachteten »homogenen« Gleichgewicht

steht das »heterogene«, z. B. das Gleichgewicht bei Reaktion zwischen einem flüssigen und festen Körper.

Ebenso nämlich, wie bei Gemischen von Flüssigkeiten mit reciproker Umsetzung sich schließlich Gleichgewicht herstellt, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeiten gleich groß sind, so kann auch ein Gleichgewicht bei der chemischen Auflösung eines festen Körpers eintreten, wenn in der entstandenen Lösung gleichzeitig die reciproke Reaktion möglich ist, wobei man dann anzunehmen hätte, dass der durch die umgekehrte Reaktion neu entstehende feste Körper sich derart an den sich auflösenden ansetzt, dass der Zuwachs gerade die Anätzung compensirt*).

Die Auflösung erreicht also eine Grenze, sobald sich in der Flüssigkeit ein bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Beispiele hierfür sind: Calcium-(Baryum-Strontium-)carbonat und Chlorammonium (Margueritte 1854), Baryumsulfat und Kaliumcarbonat (Dulong 1813), Salzsäure und hydratisches Schwefelzink oder Calciumoxalat, Alkalicarbonat und Baryumsulfat u. s. w. Näheres sehe man in Ostwald's Verwandtschaftslehre, pag. 575 u. ff.

Würden alle chemischen Umsetzungen in Lösungen eine so beträchtliche Zeit beanspruchen, wie die erwähnten Beispiele, so wäre in jedem Falle leicht zu entscheiden, ob eine Umsetzung auf die Mischung folgt oder nicht, ob die schließlich erzielte Lösung eine chemische oder eine physikalische ist.

Es scheint indess, dass die Umsetzung in den meisten Fällen so ungemein rasch stattfindet, dass die Zeitdauer derselben sich unserer Wahrnehmung völlig entzieht. Dass sie eingetreten ist, schließt man dann nur daraus, dass die Eigenschaften der entstandenen Mischung sich nicht ungefähr in der Mitte zwischen denen der Componenten halten, wie es der Fall ist bei nachweisbar anfänglich physikalischen Lösungen, d. h. solchen, bei welchen die Zeitdauer messbar ist, zuweilen auch aus der Größenordnung der Wärmetönung.

Ein besonders einfacher Fall ist der der Verdünnung einer Lösung. Eine verdünnte Lösung entsteht immer durch Vermischen von concentrirter Lösung mit dem Lösungsmittel, denn wenn wir auch dieselbe direkt durch Einbringen geringer Mengen des zu lösenden Körpers in viel Flüssigkeit erzeugen, so bildet sich doch im Lösungshofe des Körpers zunächst gesättigte Lösung und erst durch Diffusion dieser concentrirten Lösung in die umgebende Flüssigkeit entsteht die verdünnte Lösung.

---

*) Da, wie früher erörtert, nur krystallisirte Körper die Fähigkeit haben, zu wachsen, so wäre dieser Gleichgewichtszustand allerdings niemals bei amorphen Körpern möglich.

Welches sind nun die Vorgänge beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Lösungsmittel; tritt hier nur physikalische Mischung ein oder folgt auf diese momentan oder nach längerer Zeit eine chemische Umlagerung?

Wären die Eigenschaften von Mischungen und Lösungen, in welchen eine chemische Umwandlung nicht stattgefunden hat, immer Mittelwerthe zwischen denjenigen der Bestandtheile oder mit anderen Worten, blieben bei Auflösung eines Körpers dessen Eigenschaften erhalten, so wäre die Lösung des Problems eine sehr einfache. Man würde z. B. eine verticale Röhre mit durchsichtigem Boden mit einer farbigen Lösung etwa Eisenchlorid anfüllen und die Färbung der Lösung bestimmen, wenn man der Länge nach durch die ganze Flüssigkeitssäule hindurchsieht. Würde nun bei fortgesetztem Zutropfen von Wasser die Färbung (abgesehen von der Eigenfarbe des Wassers) ungeändert bleiben, d. h. würde in gleichem Maße, wie die Flüssigkeitssäule länger wird, die Färbung, welche die Längeneinheit zeigt, abnehmen, so wäre dann (nach Müller 1874) die Mischung eine physikalische; träte aber, sei es momentan oder nach einiger Zeit, eine auffällige Aenderung der Farbe auf, so hätte man anzunehmen, dass die Mischung mit einer chemischen Umsetzung verbunden sei, beziehungsweise dass eine solche nachfolge. In ähnlicher Weise könnten andere Eigenschaften, Brechungsexponent, Magnetismus u. dergl. herangezogen werden. Derartigen Untersuchungen ist indess wenig Werth beizulegen, da über den Einfluss von physikalischen Beimischungen auf die physikalischen Eigenschaften nichts sicheres bekannt ist, weil man eben nicht zu entscheiden im Stande ist, wann wirklich nur rein physikalische Mischung vorliegt.

Besonders zahlreiche Beispiele von Gleichgewichtszuständen bieten die Lösungen von sogenannten Doppelsalzen und sauren Salzen, wobei allerdings häufig die Umwandlung des Salzes beim Auflösen mehr vermuthet, als in exakter Weise erkannt wurde.

Saures schwefelsaures Kali giebt nach H. Rose (1851) beim Umkrystallisiren aus Wasser die Verbindung $3 K_2 SO_4 + H_2 SO_4 +$ aq. indem ein Theil der Schwefelsäure in der Mutterlauge zurückbleibt. Werden auch diese neuen Krystalle nochmals umkrystallisirt, so bleibt auch der Rest von Schwefelsäure in der Mutterlauge und es wird nur einfach schwefelsaures Kali erhalten.

Saures Natriumsulfat verliert ebenfalls leicht Schwefelsäure und verwandelt sich nach Heumann und Wittstein schon beim Liegen an der Luft auf Fließpapier, welches die frei gewordene Schwefelsäure aufsaugt, allmählich in neutrales Salz.

Berthelot und L. de St. Martin (1869) zeigen, dass, wenn eine Lösung, welche 30 Theile saures essigsaures Natron in 100 Theilen

Wasser enthält, mit Aether geschüttelt wird, letzterer nur Essigsäure aufnimmt, woraus zu folgern wäre, dass sich die Lösung des sauren Salzes in ein Gemisch der Lösungen von neutralem Salz und Säure spaltet. Wird gleichzeitig Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure oder Oxalsäure zugesetzt, so nimmt der Aether allmählich alle Essigsäure auf, indem die fremde Säure dieselbe aus dem Acetat verdrängt.

Was diesen Fall der Mischung einer Lösung mit einer fremden, damit nur beschränkt mischbaren Flüssigkeit anbelangt, in welcher der gelöste Körper ebenfalls löslich ist, so findet, wie Berthelot und Jungfleisch (1872) eingehender studirt haben, stets eine Theilung des gelösten Körpers zwischen beiden Lösungsmitteln statt, bis ein bestimmter Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Hierher gehört z. B. das bei chemischen Operationen oft angewandte Ausschütteln einer Substanz mit Chloroform (Alkaloide) oder Schwefelkohlenstoff (Jod und Brom). Die Untersuchungen der genannten Forscher beziehen sich namentlich auf Mischungen von Aether mit verschiedenen Säurelösungen, z. B. Bernsteinsäure*).

Man kann sich den Vorgang dabei so denken, dass sich zunächst etwas Bernsteinsäurelösung in Aether löst, wodurch aber eine in Bezug auf Wasser übersättigte Lösung entsteht, so dass Wasser ausgeschieden wird u. s. w.

Graham (1851) hatte gefunden, dass gemischte Lösungen zweier Salze so diffundiren, als wäre jede allein vorhanden. Gleiches fand sich merkwürdigerweise auch bei solchen Salzen, welche mit einander Doppelsalze bilden, wie z. B. Kalium- und Aluminiumsulfat und Salzen und den entsprechenden Säuren, z. B. Kaliumsulfat und Schwefelsäure. Aehnliches beobachteten Marignac (1874), Ingenhoes (1879) und van de Wal (1869).

Kremers (1856) hat versucht, durch Messung der Wärmetönungen beim Zusammenmischen der Lösungen der einfachen Salze zu ermitteln, ob eine chemische Verbindung zur Lösung von Doppelsalz eintritt, welche sich ja durch Freiwerden der der Bildung der Doppelsalzlösung entsprechenden Wärmemenge verrathen müsste, hat indess nichts derart finden können, so dass hieraus der Schluss zu ziehen wäre, dass bei den angewandten Graden von Verdünnung die Doppelsalzlösung vollständig gespalten sei. Zu gleichem Ergebnis gelangten auch Favre und Valson bei Alaunen (1872 und 1873).

Man hat aus diesen Versuchen den Schluss gezogen, dass auch in concentrirten Lösungen Doppelsalze nicht bestehen könnten, dass sie vielmehr erst im Momente der Krystallisation entstehen, dass also Kry-

---

*) Siehe Ostwald, Stöchiometrie, pag. 401.

stallisation ein chemischer Process sei oder dass Doppelsalze überhaupt keine selbständigen Körper, sondern nur mechanische Gemenge seien.

Da diese beiden Annahmen nicht im Einklang standen mit den Vorstellungen über die Natur der Krystallisation und der Doppelsalzbildung, zu welchen ich (1877) auf anderem Wege gelangt war, so vermuthete ich, dass durch eingehendere Versuche vielleicht doch ein Gleichgewichtszustand in der Lösung von Doppelsalzen nachweisbar wäre und nahm in meinen Arbeiten keine Rücksicht darauf.

In der That scheinen neuere, auf anderer Basis ausgeführte Untersuchungen diese Vermuthung zu bestätigen.

Bereits E. Klein (1886) hat das Gesetz aufgestellt, dass die elektrische Leitungsfähigkeit solcher Lösungsgemische, welche keine chemische Umsetzung erleiden, sich als arithmetisches Mittel der Bestandtheile ergiebt. Er fand dies bestätigt bei $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4 + K_2SO_4$, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4 + K_2SO_4$, $NiSO_4 + (NH_2)_2SO_4$ und $NiSO_4 + K_2SO_4$.

Bouty (1886) kommt zu gleichem Resultate bei Bleinitrat mit Kalinitrat, Kupfersulfat mit Zinksulfat etc., welche sich indifferent verhalten, während dagegen z. B. eine Mischung von Zinksulfat mit Kaliumsulfat, welche ein krystallisirendes Doppelsalz bilden, vergrößerte Leitungsfähigkeit zeigte.

In neuester Zeit hat Rüdorff (1888) eine größere Reihe von Doppelsalzen hinsichtlich der Diffusion geprüft, wobei sich fand, dass die Doppelsalze $KCy + AgCy$, $2KCy + HgCy_2$, $2KCy + CdCy_2$, $2KCy + NiCy_2$, $6KCy + Cu_2Cy_2$, $2NaCl + PtCl_4 + 6H_2O$, $3Na_2C_2O_4 + Fe_2 3C_2O_4 + 6H_2O$, $3K_2C_2O_4 + Fe_2 3C_2O_4 + H_2O$, $3K_2C_2O_4 + Cr_2 3C_2O_4 + 6H_2O$ unzweifelhaft als solche diffundiren, also auch als solche gelöst sind.

Stenger (1888) benutzt die Absorption des Lichtes, um über die Natur der Lösungen Aufschluss zu erhalten, insofern rein physikalische Lösungen oder solche, in welchen gleichartige chemische Umlagerungen eingetreten sind, dem Kundt'schen Gesetze (1874 und 1878) genügen sollen. Auch hiernach wären manche sogenannte molekulare Verbindungen in Lösung als erwiesen zu betrachten.

Alkohol, Glycerin, Mannit, Gummi verbinden sich mit Basen unter Wärmeentwicklung, beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser wird aber ebensoviel Wärme wieder absorbirt, so dass man schließen muss, dass die entstandenen Verbindungen sich wieder zersetzen. Sie vermögen also in concentrirten Lösungen zu bestehen.

Von besonderer Wichtigkeit sind in neuerer Zeit Versuche über Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung, sowie über osmotischen Druck und elektrischen Leitungswiderstand geworden, worüber man van

t'Hoff's Abhandlung in der Zeitschrift für physikalische Chemie II, 1, 1888 nachsehen möge.

9. Chemische und physikalische Isomerie.

a) Chemische Isomerie.

Als wir zuerst (pag. 232) durch Betrachtung des Vorgangs der Verbindung zweier fester Körper, nämlich Silber und Jod, zu dem Begriffe der chemischen Verbindung gelangten, wurde bereits bemerkt, dass nothwendigerweise das Jodsilber als einheitlicher neuer Körper aufzufassen sei; dagegen wurde nicht näher erörtert, ob die beiden Modifikationen des Jodsilbers, die hexagonale und die reguläre, jede für sich als besonderer Körper aufzufassen seien oder nur als verschiedene Zustände.

Vom Standpunkte der Molekularphysik, gemäß der Eingangs gegebenen Definition, handelt es sich selbstverständlich um zwei verschiedene Körper. Ist es aber denkbar, dass sich zwei gegebene Körper in demselben Mischungsverhältnis je nach den Umständen zu einem oder einem andern Körper vereinigen? Weist nicht schon der Umstand, dass die beiden Modifikationen einfach durch Temperaturänderung in einander übergeführt werden können, darauf hin, dass sie nicht mehr verschieden sind, als derselbe Körper im kalten und im heißen Zustande?

In älteren Zeiten bestand in Betreff der Beantwortung dieser Fragen keinerlei Unklarheit. Man nahm an, dass durch chemische Vereinigung zweier Körper im gleichen Verhältnis immer nur ein und derselbe neue Körper entstehen könne und in den äußerst seltenen Fällen von Ausnahmen deutete man die verschiedenen Produkte als verschiedene Zustände desselben Körpers.

Erst durch die Entdeckungen von Wöhler und Liebig (1823 und 1824), sowie von Faraday (1825), welchen sehr rasch zahlreiche ähnliche folgten, sah man sich gezwungen, diesen Standpunkt aufzugeben und anzunehmen, dass die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Stoffe unter Umständen verschiedenartige Produkte erzeugen könne, welche Erscheinung man nach dem Vorgange von Berzelius (1832) heute chemische Isomerie nennt.

Wie außerordentlich sich die Fälle von chemischer Isomerie im Verlaufe der Zeit gehäuft haben, zeigt ein Blick auf das Verzeichnis der chemisch definirten Kohlenstoffverbindungen*). So existiren z. B. 21 Kör-

*) M. M. Richter, Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung. Berlin 1884.

per von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_2$, 47 von $C_8H_{10}O_3$, 49 von $C_8H_{10}O_4$, 47 von $C_8H_{10}O_5$, 13 von $C_8H_{10}O_6$ u. s. w.

Die Eigenschaften der meisten isomeren Verbindungen sind so sehr verschieden, dass heute Niemand mehr deren chemische Verschiedenheit bezweifelt. Anders verhält es sich in verschiedenen nicht genau abzugrenzenden Fällen, welche miteinander das gemein haben, dass sie sich durch die herrschende chemische Strukturtheorie nicht erklären lassen und dass ihre Unterschiede sich fast ausschließlich auf das physikalische Verhalten beschränken. Man nennt diese deshalb gewöhnlich nicht chemisch isomer, sondern »polymorph«, insofern man das Hauptgewicht auf die Verschiedenheit der Krystallform legt. Beispiele sind die sämmtlichen früher besprochenen Fälle von Enantiotropie und Monotropie, sowie zahlreiche andere, z. B.:

1) Isoindol. — Nach Staedel und Kleinschmidt (1878) krystallisirt das Isoindol aus Eisessig in gelbgrünen Blättchen. Wirft man aber während der Ausscheidung einen durch Krystallisation aus Alkohol erhaltenen blauen Krystall in die Flüssigkeit, so entstehen größtentheils blaue Nadeln. Einige Male bildete sich aus Eisessig eine rothe nadelförmige Modifikation, welche ebensowohl in die gelbgrüne, wie in die blaue verwandelt werden konnte.

2) Oxycamphoronsäure. — Die Substanz krystallisirt nach von Zepharovich (1876) mit gleichem Gehalt an Krystallwasser in zwei verschiedenen Modifikationen.

3) Acetyltoluidin tritt nach Panebianco (1878) in einer rhombischen und einer monosymmetrischen Krystallform auf.

4) Benzdianishydroxylamin. — Nach den Messungen von Klein krystallisiren die beiden Modifikationen asymmetrisch mit verschiedenem Axenverhältnis.

5) Anisbenzanishydroxylamin existirt ebenfalls in zwei Modifikationen, welche nach den Messungen von Klein beide dem monosymmetrischen System angehören.

6) Anisdibenzhydroxylamin. — Nur die eine von beiden Modifikationen wurde in messbaren Krystallen erhalten. Gleiches gilt von

7) Dibenzanishydroxylamin. — Durch mikroskopische Untersuchung ließe sich vielleicht die zweite Modifikation bestimmen.

8) Metanitrobenzoesäure. — Drei monosymmetrische Modifikationen (Bodewig).

9) Tropidin-Platinchlorid. — Eine rhombische und eine monosymmetrische Modifikation (Bodewig).

10) Diäthylammonium-Quecksilberchlorid. — Zwei monosymmetrische Modifikationen (Topsöe).

11) Acetparatoluidid. — Rhombisch und monosymmetrisch (Panebianco).

12) Aethylbenzhydroxamsäure. — Zwei monosymmetrische Modifikationen (Tenne).

Auch in der anorganischen Chemie, speziell in der Mineralogie, sind zahlreiche Beispiele von Körpern mit gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften bekannt, nämlich:

1) Schwefelzink, krystallisirt als Zinkblende regulär mit dem spezifischen Gewicht 4,0, als Wurtzit hexagonal mit dem spezifischen Gewicht 3,98.

2) Schwefeleisen, als Eisenkies regulär, Dichte 5,1; als Markasit rhombisch, Dichte 4,86.

3) Bleisulfat, als Bleivitriol rhombisch, Dichte 6,316; als Sardinian monosymmetrisch, Dichte 6,385.

4) Wolframsaures Eisen, als Reinit tetragonal, als Ferberit monosymmetrisch.

5) $(Ni, Co, Fe)As_2$, als Chloanthit regulär, Dichte 6,6; als Weißnickelkies rhombisch, Dichte 7,14.

6) $(Co, Fe, Ni)As_2$, als Speiskobalt regulär, als Safflorit rhombisch.

7) $(Ni, Fe)(As\,Sb)_2S$, als Wolfachit rhombisch, Dichte 6,372; als Korynit regulär, Dichte 5,994.

8) $5(Pb, Ag_2)\,S \cdot 2\,Sb_2S_3$, als Diaphorit rhombisch, Dichte 5,9; als Freieslebenit monosymmetrisch, Dichte 6,53.

9) $3Cu_2S \cdot As_2S_5$, als Enargit rhombisch, Dichte 4,36; als Luzonit monosymmetrisch, Dichte 4,46.

10) $(Ba, Ca)\,CO_3$, als Alstonit rhombisch, Dichte 3,7; als Barytocalcit monosymmetrisch, Dichte 3,64.

11) $(Mn, Ca, Fe, Mg)\,CO_3$, als Manganspath hexagonal rhomboedrisch, Dichte 3,3—3,6; als Manganocalcit rhombisch, Dichte 3,037.

12) $Fe(Ta, Nb)_2O_6$, als Tantalit rhombisch, Dichte 6,3—8; als Tapiolit tetragonal, Dichte 7,2—7,5.

13) $Al(AlO)SiO_4$, als Andalusit rhombisch, Dichte 3,16; als Sillimanit ebenfalls rhombisch, doch mit anderer Spaltbarkeit und anderen optischen Eigenschaften, Dichte 3,23.

14) $(Mg_5Si_2O_9)(Mg_5Si_2O_8Fl_2)$, als Humit rhombisch, als Chondrodit und Klinohumit monosymmetrisch.

15) $Bi_4(SiO_3)_4$, als Kieselwismuth regulär, als Agricolit monosymmetrisch.

16) $(FeMn)_3(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$, als Mangangranat regulär, Dichte 3,4—4,3; als Partschin monosymmetrisch, Dichte 4,006.

17) $Ca_2Al_2(OH)(SiO_4)_3$, als Zoisit rhombisch, Dichte 3,22—3,66; als Epidot monosymmetrisch, Dichte 3,32—3,50.

18) $H_8(Mg, Fe)(Al, Fe, Cu)_2 Si_3 O_{18}$, als Pennin hexagonal rhomboedrisch, Dichte 2,61—2,77; als Klinochlor monosymmetrisch, Dichte 2,65—2,78.

19) $H_4 Ca Al_2 (Si O_3)_6 + 3 H_2 O$, als Epistilbit monosymmetrisch, Dichte 2,24—2,36; als Heulandit (Stilbit) ebenfalls, aber mit anderem Axenverhältnis, Dichte 2,1—2,2.

20) $Na Al (Si O_3)_2 + H_2 O$, als Analcim regulär, Dichte 2,1—2,28; als Eudnophit rhombisch, Dichte 2,27.

21) $(Ca, Fe)_2 Ca Ti ((Si Ti) O_3)$, als Titanit monosymmetrisch, als Guarinit rhombisch.

22) Uralit. — Siehe Williams Americ. Journ. of Science. XXVIII, Oct. 1884, und Lossen, Jahrb. d. k. preuß. geolog. Landesanstalt für 1883, pag. 638.

23) Zinnsäure wird in schönen Krystallen erhalten, wenn Wasserdampf und Zinnchloriddampf durch eine glühende Porzellanröhre geleitet werden. Die Krystalle sind rhombische Prismen (isomorph dem Brookit) vom spezifischen Gewicht 6,72 (Daubrée 1849). In der Natur findet sich die Zinnsäure in tetragonalen Krystallen mit dem spezifischen Gewicht 6,94 als sogenannter Zinnstein. (Isomorph dem Rutil.) Lévy und Bourgeois (1882) schmolzen Zinnsäure im Platintiegel mit der vierfachen Menge Natriumcarbonat zusammen und erhielten aus der Schmelze hexagonale Lamellen von Zinnsäure, dieselben waren jedoch nicht ganz rein, denn die Analyse ergab 22,48 Procent Platin als Oxyd. Das spezifische Gewicht war 6,7, während das des Zinnsteins 6,8—7,0 beträgt.

24) Tellurige Säure. — Nach D. Klein und J. Morel (1885) krystallisirt die Substanz auf nassem Wege in regulären Oktaedern (Dichte = 5,66), auf trockenem dagegen in rhombischen Krystallen von tetragonalem Habitus (Dichte = 5,90).

25) Cadmiumjodid soll nach F. W. Clarke und E. A. Kebler (1883) in zwei Modifikationen auftreten, nämlich der gewöhnlichen weißen und einer braunen, welche entsteht bei der Lösung von Cadmiumcarbonat in Jodwasserstoffsäure, nachdem die durch freies Jod gefärbte Lösung durch Zufügen von Cadmiumschnitzeln entfärbt ist und zum Krystallisiren gebracht wird. Letztere Modifikation hat das spezifische Gewicht 4,626, erstere 5,644.

26) Ammoniumsiliciumfluorid. — Regulär (Topsöe und Christiansen) und hexagonal (Marignac).

27) Natrium-Berylliumfluorid. — Rhombisch und monosymmetrisch (Marignac).

28) Saures Kaliumsulfat. — Wyrouboff (1884) erhielt ein dem Misenit ($HKSO_4$) ähnliches, monosymmetrisch krystallisirendes Sulfat

(Dichte = 2,245), während das Salz gewöhnlich rhombisch mit einer Dichte = 2,273 krystallisirt.

29) Traubensaures Thallium besitzt nach Des Cloizeaux zwei monosymmetrisch krystallisirende Modifikationen, die beide aus der übersättigten Lösung erhalten werden können, je nachdem man einen Krystall der einen oder andern als Krystallisationskern einführt.

30) Quecksilberchlorid und -bromid. — Nach J. M. Thomson und Bloxam (1882) verhalten sich Krystalle dieser beiden Substanzen gegen übersättigte Lösungen verschieden, je nachdem sie aus kalter oder warmer Lösung gewonnen wurden, was vermuthlich durch Dimorphie bedingt ist.

31) Manganchlorür. — Es ist nur bekannt, dass dieses Salz in zwei nicht auf einander reducirbaren monosymmetrischen Modifikationen erhalten wird. Die eine hat die Axenverhältnisse 1,1409 : 1 : 1,6406 (Marignac), die andere 1,1525 : 1 : 0,6445 (Rammelsberg).

32) Paraweinsaures Lithium krystallisirt nach Scacchi in asymmetrischen und monosymmetrischen Krystallen von identischer Zusammensetzung.

33) Kohlensaures Kali ist nach Frankenheim (1854) dimorph, die zweite Form indess sehr vergänglich.

34) Kohlensaures Ammoniak. — Auch bei diesem fand Frankenheim (1854) eine zweite monosymmetrische Form, während die gewöhnliche rhombisch krystallisirt.

35) Schwefelsaurer Kalikalk. — Rhombisch (Miller) und monosymmetrisch (v. Zepharovich, Rumpf).

36) Selensaures Ammoniak. — Rhombisch (v. Lang) und monosymmetrisch (Topsöe).

37) Arsenige Säure. — In der Natur findet sich As_2O_3 als Arsenikblüthe regulär mit der Dichte 3,7, als Claudetit rhombisch, mit der Dichte 3,85. Die Dimorphie wurde zuerst von Wöhler beobachtet. Er fand nämlich bei einem Röstprodukt außer der regulären auch eine rhombische Modifikation, die von Mitscherlich (1832) gemessen wurde. Nach Debray entstehen beim Erhitzen von trockener arseniger Säure in verschlossenen Röhren da, wo die Temperatur unterhalb 250° liegt, oktaedrische, da wo die Temperatur höher ist, rhombische Krystalle. Nordenskiöld und Groth beobachteten auch bei Krystallisation aus Lösungen in Aetzkali rhombische Krystalle.

38) Antimonige Säure. — Nach Pasteur liefert $SbCl_3O$ bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Wasser cubische Krystalle von Sb_2O_3, bei 100° dagegen entstehen rhombische (Hautefeuille, 1885). In der Natur findet sich Sb_2O_3 als Senarmontit regulär, mit der Dichte 5,3; als Weißspießglanz rhombisch, Dichte 5,6.

Setzt man zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron Antimonchlorid in kleinen Mengen, so löst sich das entstehende Oxyd auf, krystallisirt aber sofort wieder aus und zwar theils in Prismen, theils in Oktaedern. (Mitscherlich 1829.)

39) Ammoniumbichromat-Quecksilberchlorid. — Beim Erkalten einer heißen Lösung äquivalenter Mengen von $Hg\,Cl_2$ und $Am_2\,Cr_2\,O_7$ setzen sich nach Wyrouboff (1880) zuerst Krystalle von $Hg\,Cl_2$ ab, dann die Doppelverbindung in großen Krystallen und endlich ebenfalls große prismatische Krystalle von der Form des entsprechenden K-Salzes (beschrieben von Hahn 1859).

40) Rubidiumdichromat. — Lässt man nach Wyrouboff (1880) eine Lösung von $Rb_2\,Cr_2\,O_7$ bei einer Temperatur über 35° krystallisiren, so entstehen zweierlei Krystalle, die einen asymmetrischen sind schön roth und isomorph mit dem Kaliumsalz, die anderen monosymmetrischen orangeroth und isomorph mit dem Ammoniumsalz.

41) Siliciumphosphat krystallisirt nach Hautefeuille und Margottet (1884) in vier Modifikationen. Bei 300° in hexagonalen Krystallen, bei 360° in Lamellen, die dem Tridymit ähnlich sind, zwischen 700° und 800° in regulären Oktaedern und zwischen 800° bis 1000° in monosymmetrischen Prismen.

42) Zirkonium existirt nach Troost (1865) in einer blättchenförmig krystallisirten Modifikation, in einer graphitartigen und einer amorphen.

43) Palladium krystallisirt nach G. Rose (1842 und 1849) regulär und hexagonal.

44) Kohlenstoff. — Von diesem weiß man bis jetzt nur, dass er in zwei krystallisirten Modifikationen, Diamant und Graphit, erscheint und in einer amorphen (Ruß), deren Beziehung zu den beiden andern unklar ist. Diamant krystallisirt regulär mit der Dichte 3,55, Graphit monosymmetrisch*) mit der Dichte 2,3. Man hat sich mehrfach bemüht eine gegenseitige Umwandlung dieser Modifikationen in einander festzustellen, so namentlich G. Rose (1873), doch haben die Versuche bis jetzt zu keinem klaren Ergebnis geführt.

Bereits Guyton-Morveau (1799) beobachtete eine Schwärzung des Diamanten, als er einen solchen in Sauerstoff, unter Erhitzung mittelst eines Brennspiegels verbrannte, indess war dieselbe nur eine oberflächliche. Sie trat sofort ein, als der Diamant in den Brennpunkt des Spiegels gebracht wurde. Dann zeigten sich einzelne glänzende Punkte auf dem schwarzen Grunde und als nun der Versuch unterbrochen wurde, war

*) Neuerdings wurde auch regulärer Graphit beobachtet. Eigenthümlich ist ferner, dass der sogenannte »bort«, welcher nach v. Baumhauer und H. Behrens aus zahlreichen kleinen Kryställchen besteht, härter ist, als der homogen krystallisirte Diamant. Bekannt ist endlich der Unterschied von Ruß und Retortenkohle.

die Schwärzung wieder völlig verschwunden. Bei Wiederaufnahme der Erhitzung trat sie von neuem ein, dann erschienen wieder die glänzenden Punkte und schließlich Metallglanz, bis der Krystall völlig verzehrt war.

Schrötter (1871) konnte beim Erhitzen des Diamanten in Magnesia keine Schwärzung beobachten, erwähnt aber folgenden älteren Versuch:

»Das k. k. Hofmineralienkabinet in Wien besitzt einen Diamant, der bei den Versuchen gedient hatte, die Franz I., der Gemahl der Kaiserin Maria Theresia, im Jahre 1751 über die Verbrennung des Diamanten im Brennpunkte eines großen Hohlspiegels anstellen ließ. Es war ein geschliffener reiner Stein und der Versuch wurde unterbrochen, nachdem der Diamant nur zum kleinen Theil verbrannt war; durch diesen Vorgang wurde derselbe sowohl im Innern als auch an seiner Oberfläche ganz geschwärzt.«

G. Rose erhitzte einen Diamanten im Flammenbogen des elektrischen Lichtes. Derselbe erschien nach dem Herausnehmen geschwärzt, doch nur oberflächlich, wahrscheinlich in Folge von Ablagerung feinzertheilter Kohle von den Elektroden. Bei einem anderen Versuche erhitzte Rose den Diamanten in einem Würfel aus Gaskohle, worin derselbe mittelst eines ebenfalls aus Gaskohle bestehenden Stöpsels luftdicht eingeschlossen war. »Dieser Würfel wurde in die Mitte eines mit Holzkohlenpulver angefüllten Graphittiegels gestellt und wohl verschlossen, das Ganze darauf in einem der von Dr. Siemens neu construirten Regenerativöfen eine halbe Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Roheisen schmilzt. Als nun nach einiger Zeit der Tiegel mit dem Diamant aus dem Ofen genommen und geöffnet wurde, zeigte sich der Diamant vollständig unverändert. Von einer Schwärzung war nicht das mindeste zu bemerken.«

Bei Wiederholung des Versuchs mit einem zur Rosette geschliffenen Diamanten zeigte sich dieser nach 10 Minuten langem Glühen vollkommen schwarz und undurchsichtig. »Als ich ihn mit aufgesetztem Meißel zerschlug, fand ich, dass die Schwärzung nur an der Oberfläche stattgefunden hatte, wie bei den Bruchstücken der Diamanten, die durch den dynamoelektrischen Apparat erhitzt waren. Die schwarze Masse bildete nur eine haardicke Schicht, die an der unveränderten Masse scharf abschnitt, und abfärbend und schreibend war. Der Diamant war also nur zu kurze Zeit der großen Hitze ausgesetzt; er sollte von neuem und längere Zeit in dem Ofen erhitzt werden; eine plötzlich eingetretene Reise des Dr. Siemens verhinderte die Ausführung dieses Versuchs, und als ich diesen Winter die Versuche wieder aufnahm, waren die Regenerativöfen abgerissen und für den Augenblick die Gelegenheit genommen, die Versuche anzustellen, was nun noch vorbehalten bleibt.«

b) Physikalische Isomerie.

Die zuletzt betrachteten Fälle von Isomerie, welche solche Körper betreffen, die durch chemische Prozesse bis jetzt nicht weiter zerlegt werden konnten und die deshalb Elemente genannt werden, faßt man nach Berzelius zusammen als Fälle der Allotropie und die übrigen Beispiele aus der organischen und anorganischen Chemie als Fälle von Polymorphie. Beide Benennungen beruhen auf theoretischen Vorstellungen und sind keineswegs in der Natur der Sache begründet, da nicht ein einziges Merkmal existirt, welches gestattete Allotropie oder Polymorphie mit Sicherheit von chemischer Isomerie zu unterscheiden.

Manche Umstände sprechen allerdings dafür, dass die Körper, welche man heute als Elemente betrachtet, wirklich solche sind und dann hätte es scheinbar direkt keinen Sinn zu sagen, dass auch in diesem Falle die beiden Körper verschiedene Produkte chemischer Verbindung seien.

Warum soll aber nicht ebenso gut, wie z. B. zwischen Schwefel und Quecksilber, auch eine Verbindung zwischen Schwefel und Schwefel möglich sein? Nur im ersteren Falle würden wir den Körper chemisch zerlegen, somit als zusammengesetzten erkennen können, im andern Falle würde sich die zusammengesetzte Natur des Körpers der Beobachtung völlig entziehen, nur feinere Unterschiede des chemischen Verhaltens könnten allenfalls darüber Aufschluss geben*).

Einer solchen Annahme stand die früher allgemein acceptirte elektrochemische Theorie von Berzelius entgegen, unmöglich konnten die einen Schwefelatome als positiv, die andern als negativ betrachtet werden, denn sie gehören ja beide demselben Schwefel an.

Mag man nun hierüber denken, wie immer man es für gut findet, jedenfalls lässt sich die Möglichkeit einer zusammengesetzten Natur des Schwefels nicht bestreiten und somit die Möglichkeit der Auffassung von rhombischem und monosymmetrischem Schwefel als chemisch verschiedener Körper, womit andererseits nicht als widerlegt zu betrachten ist, dass sie nur verschiedene Zustände desselben Körpers sein könnten.

Hiedurch werden wir zu der weiteren Frage geführt: was ist denn eine Zustandsänderung? Hat man einen triftigen Grund, dieselbe in Gegensatz zu der chemischen Umsetzung zu bringen? Es ist leicht zu sehen, dass nach der hier (pag. 2) angenommenen Definition eines Kör-

*) Wohl bliebe zwar noch die Annahme übrig, dass es zwei verschiedene Elemente Schwefel gebe, allein dies widerspricht der Erfahrung, dass sich niemals zwei Elemente in einander umwandeln lassen, dass wir z. B. niemals Blei in Gold verwandeln können, dass aber mit größter Leichtigkeit monosymmetrischer in rhombischen Schwefel übergeführt werden kann.

pers eine solche Unterscheidung nicht möglich ist. Würde man z. B. einen Krystall an einem Ende erhitzen, so wäre dies nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise eine einfache Zustandsänderung. Allein verfolgen wir die Eigenschaften von Punkt zu Punkt vom kalten bis zum heißen Ende, so finden wir sie stetig geändert, nach der aufgestellten Definition liegt also überhaupt nicht mehr ein einheitlicher Körper, sondern ein Aggregat von unendlich vielen Körpern vor. Jede, auch die einfachste Zustandsänderung ist also nach der angenommenen Ausdrucksweise ein Uebergang in einen andern Körper, und eine Unterscheidung wäre höchstens in der Weise möglich, dass wir von einer Zustandsänderung schlechthin (physikalischen Zustandsänderung) dann sprechen, wenn dieselbe stetig erfolgt, dagegen von einer chemischen Zustandsänderung (Stoffänderung), wenn sie sprungweise erfolgt.

An sich erscheinen solche Betrachtungen sehr müßig und unfruchtbar. Eine Bedeutung erlangen sie erst, wenn wir die Lösungserscheinungen und speziell die Hypothesen über den Unterschied der physikalischen und chemischen Lösung resp. des physikalischen und chemischen Krystallwachsthums hinzuziehen, wobei es sich darum handelt anzugeben, ob die Lösung als solche der einen oder andern Modifikation benannt werden soll.

Behandeln wir z. B. ein krystallwasserhaltiges Salz mit Alkohol, so löst sich das krystallwasserhaltige Salz zunächst als solches, die Lösung wandelt sich aber in äußerst kurzer Zeit um in eine Lösung des Gemenges von Hydrat und Anhydrid und schließlich krystallisirt das letztere aus, weil die Lösung übersättigt ist in Bezug auf dieses und untersättigt in Bezug auf ersteres.

Ganz ähnlich verhalten sich nun auch viele Körper mit zwei isomeren, allotropen oder polymorphen, enantiotropen oder monotropen Modifikationen. Es ist also nöthig z. B. von der Lösung des rhombischen und der Lösung des monosymmetrischen Schwefels zu sprechen, was nicht möglich ist, wenn diese identisch, d. h. nur verschiedene (physikalische) Zustände desselben Stoffes sind. Nachfolgend einige Beispiele.

1) Salpetersaures Kali. — Frankenheim (1837) schreibt hierüber: »Eine der schönsten und lehrreichsten Erscheinungen in dem Felde der Krystallbildung bietet der Salpeter dar. Wenn man eine gesättigte Lösung erkalten oder in gewöhnlicher Temperatur abdampfen lässt, so schießt er in Krystallen an, die dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören. Dasselbe nimmt man auch unter dem Mikroskope in einem Tropfen wahr, nur sind die Individuen kleiner und regelmäßiger miteinander verbunden. Wenn der Tropfen vor heftiger Erschütterung geschützt ist und frei in der Luft verdampft, so bildet er gewöhnlich Dendriten, deren Aeste sich unter constanten Winkeln treffen und an den

Enden schön ausgebildet sind. Die einzelnen Krystalle, die zuweilen in dickeren Tropfen nach vollendeter Verdampfung zurückbleiben, gehören derselben Form an.

»In einem flachen Tropfen werden die Krystalle kleiner, isolirter und die einzelnen Individuen sowohl, als die Dendriten zahlreicher. Aber außerdem findet man zwischen den Prismen auch rhombische Tafeln, die denen des salpetersauren Natrons ganz gleich sehen. Ich glaubte anfangs, dass sie von einer Beimengung dieses Salzes herrührten, aber sie fanden sich in vollkommen natronfreiem Salpeter, und ein Salpetertropfen, dem salpetersaures Natron absichtlich zugesetzt war, verhielt sich in mehreren Beziehungen abweichend. Endlich geben die Tropfen, welche von der Zeit an, wo die Krystalle sich zu bilden anfangen, beobachtet wurden, die Lösung des Räthsels.

»Der Salpeter krystallisirt nämlich in zwei von einander ganz verschiedenen Formen, einer prismatischen, der des Aragonits, und einer rhomboedrischen, der des salpetersauren Natrons und des Kalkspaths ähnlich. Die prismatischen Krystalle haben die Neigung, in langen Stäben und Dendriten anzuschießen, und können nur unter gewissen Umständen als isolirte, rundum ausgebildete Krystalle erlangt werden. Der rhomboedrische Salpeter dagegen liefert fast nur isolirte Krystalle, die dann und wann zwillingsartig oder parallel in geringer Anzahl miteinander verbunden sind, aber nur äußerst selten eigentliche Dendriten bilden. Ihre Entstehung ist die aller in isolirten Krystallen anschießenden Salzlösungen. An dem Rande des Tropfens entstehen rhombische Tafeln, die rasch zu einer gewissen Größe anwachsen, aber dann beinahe stationär bleiben. Wenn die Verdampfung fortschreitet, so entstehen sowohl an dem neuen Rande, als an Stellen, welche durch eine Unebenheit am Glase oder ein Staubtheilchen dazu besonders disponirt werden, wiederum Rhomboeder, von denen gewöhnlich mehrere durch die Bewegung im Tropfen oder durch die Adhäsion gegen einander geführt werden und unregelmäßige Aggregate von Krystallen bilden. Isolirte mikroskopische Tropfen, die gewöhnlich noch flüssig, aber stark übersättigt bleiben, wenn die umgebenden größeren Tropfen getrocknet sind, verwandeln sich plötzlich in ein einziges Rhomboeder, an dem man oft kaum eine schwache Spur der Mutterlauge erkennen kann. . . .

»Wo nun beide Arten von Salpeter einander nahe kommen, treten eigenthümliche Erscheinungen auf, die in einigen Beziehungen denen, die ich vom Kochsalz beschrieben habe*), ähnlich, aber viel besser zu beobachten sind. Sobald der fortwachsende prismatische Stab in die Nähe eines rhomboedrischen Krystalls kommt, wird dieser auf der, dem

*) Siehe pag. 537.

Prisma zugekehrten Seite zum Theil aufgelöst und die Ecken abgerundet, während das Prisma fortwächst und ganz scharfe Ecken behält. Zuweilen wird der rhomboedrische Krystall ganz aufgelöst und der Stoff, den er enthielt, geht an das Prisma über. Zuweilen bleibt das Rhomboeder seitwärts vom Stabe liegen, die Flüssigkeit, die zwischen ihnen ist, trocknet auf, und man findet, nach der gänzlichen Entfernung des Wassers, beide Krystallarten neben einander. Gewöhnlich kommen aber beide Krystallarten miteinander in Berührung, wenn der Stab rascher fortwächst, als sich das Rhomboeder auflösen kann, oder durch die Adhäsion. Dann wird das Rhomboeder augenblicklich zerstört und mit ihm alle derselben Form angehörige Krystalle, die mit ihm in Berührung stehen. Die Masse wird trübe, die Oberfläche uneben, die Ränder werden unregelmäßig und bald sieht man aus vielen Punkten des Randes prismatische Krystalle hervorgehen, welche nach denselben Gesetzen weiterwachsen, wie diejenigen, denen sie ihre Entstehung verdanken, und auf andere Rhomboeder, die sie auf ihrem Wege treffen, ähnliche Wirkungen hervorbringen. Die Prismen erleiden dabei gar keine Veränderung. Von allen diesen Formen bietet jeder flache Tropfen viele Beispiele dar, Prismen und Rhomboeder, die neben einander liegen, und trübe Salzmassen mit der äußeren Form eines Rhomboeders, aus denen zuweilen prismatische Krystalle ausgegangen sind, und die an einen Zweig eines Dendriten befestigt zu sein scheinen.

»Die Rhomboeder werden hierbei offenbar in prismatische Krystalle verwandelt, die sogar zuweilen einzeln zu erkennen sind. Es ist bekannt, dass man die Uebersättigung von Auflösungen oder die Ueberschmelzung sogleich aufheben kann, wenn man die Flüssigkeiten mit einem homogenen Krystall berührt, der nun für die krystallisirende Materie als Kern dient und so lange fortwächst, bis die Flüssigkeit auf den normalen Zustand zurückgeführt ist. Bei dem Salpeter haben wir nun ein Beispiel von einer ähnlichen Wirkung, die aber nicht bei einer abnormen Flüssigkeit, sondern auf einen festen Körper stattfindet. Wie bei allen mit der Cohäsion oder der Krystallisation zusammenhängenden Prozessen, ist auch hier die Wirkung nur auf sich berührende Körper beschränkt; sie erstreckt sich niemals in die Ferne, wie es bei der Gravitation, der Wärme, der Elektricität der Fall ist, und wenn ein prismatischer Krystall sich auf Kosten eines rhomboedrischen vergrößert, so rührt dieses davon her, dass die Flüssigkeit, welche an die Prismen einen Theil des aufgelösten Salpeters abtritt, dadurch in den Stand gesetzt wird, von den rhomboedrischen Krystallen etwas aufzulösen, die löslicher sind als jene. Man darf hier ebensowenig an eine unmittelbare Wirkung in die Ferne denken, als wenn zwei in einer benetzenden Flüssigkeit befindliche Körper auf einander zugehen und sich berühren.

»Die Zerstörung der rhomboedrischen Krystalle erfolgt gewöhnlich, so lange sie noch feucht sind, auch durch Berührung mit anderen festen Körpern, und die Krystalle wachsen dann zuweilen in derselben Flüssigkeit fort, in der sie sich vor Kurzem noch auflösten.

»In einem dickeren Salztropfen, wo die prismatischen Dendriten Zeit und Raum haben, sich nach allen Seiten hin auszubreiten, entgeht nicht leicht ein rhomboedrischer Krystall der Zerstörung. Man nimmt daher bei den Krystallen, die sich aus einer größeren Quantität einer Salpeterlösung gebildet haben, niemals Rhomboeder wahr, selbst die sich anfangs aus erkaltenden Auflösungen absetzenden harten körnigen Krystalle sind nichts als prismatischer Salpeter. . . .

»Eine mit Kali oder mit Salpetersäure versetzte Salpeterlösung verhielt sich wie die neutrale. Da aber die Tropfen längere Zeit nass bleiben, so wurden die Rhomboeder fast sämmtlich durch das Fortwachsen der Salpeterstäbe zerstört. Ein Zusatz von salpetersaurem Natron bringt gar keine Veränderung in dem gegenseitigen Verhalten der beiden Salpeterarten hervor. Diese schießen, wenn das Natronsalz nicht sehr im Ueberschusse ist, weit früher an, und erst wenn sie größtentheils auskrystallisirt sind, legen sich Rhomboeder von salpetersaurem Natron bald an die Prismen, bald an die Rhomboeder, ohne jedoch eine regelmäßige Lagerung dabei zu beobachten.

»Salpetersäure und Kali brachten in einer gesättigten Salpeterlösung einen Niederschlag hervor, der beide Arten enthielt, die Rhomboeder aber klein und meistens ganz zerstört, weil die rasch umher gewachsenen Prismen ihnen keine Zeit zur Ausbildung ließen. Dasselbe ist der Fall, wenn Salpetersäure und Kali unmittelbar zusammengebracht wurden, es mochte dieses oder die Säure überwiegen. Der Niederschlag, den Alkohol in einer gesättigten Lösung hervorbrachte, bestand jedoch anfangs nur aus Rhomboedern, und erst später bildeten sich Prismen. Beide Salze wurden, wenn der Alkohol verdampfte, wieder aufgelöst, konnten durch den Zusatz eines neuen Tropfens Alkohol wieder erzeugt werden und so öfter.«

2) Phtalsäure. — Wird eine stark gesättigte heiße Lösung in Terpentinöl rasch abgekühlt, so entsteht zunächst ein dichtes Gewirr sehr kleiner Kryställchen der labilen Art. Allmählich erscheinen neben diesen auch die Nadeln der stabilen und in dem Maße, als sich diese vergrößern, lösen sich erstere vor ihnen auf, so dass sich die Nadeln mit einem freien Hofe umgeben.

3) Styphninsaures Anilin. — Aus der Lösung von Styphninsäure in Anilin krystallisirt diese Verbindung in zwei Modifikationen. Die labile Modifikation krystallisirt deutlicher als die stabile und ist mehr blassgelb, etwas ins Grünliche schimmernd, während die stabile bräun-

lichgelbe Farbe besitzt, in dichteren Aggregaten sogar tief braun erscheint. Die labile tritt auf in Form rechteckiger oder schief begrenzter Blättchen, die stets gekrümmt und vielfach verzweigt sind. Die stabilen Krystalle sind in ihrer Form kaum zu erkennen, da sie immer sphärolithische oder verzweigt sphärolithische Aggregate bilden, doch wurden bei langsamer Abkühlung auch einzelne sehr kleine Blättchen von fast quadratischem Umriss und Auslöschungsrichtungen parallel den Kanten erhalten, was auf rhombisches System hinweist. Die labilen Krystalle lösen sich sehr rasch vor den stabilen auf, namentlich beim Erwärmen; eine Umwandlung ohne Zwischenschicht konnte nicht beobachtet werden. (O. L. 1881.)

4) Jodchinolinmethylchlorid. — Aus heißer, wässriger Lösung werden gewöhnlich zuerst labile nadelförmige Krystalle erhalten, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Allmählich, namentlich aber bei wiederholtem schwachen Erwärmen oder beim Zerreiben, werden diese Krystalle aufgezehrt von den stabilen, asymmetrisch krystallisirenden. Da das Präparat mit Krystallwasser krystallisirt, wäre noch näher zu prüfen, ob wirklich der Krystallwassergehalt beider Modifikationen genau übereinstimmt. (O. L. 1887.)

5) α-Naphtylaminsulfosaures Natrium. — Wird die Substanz bei möglichst hoher Temperatur bis zur Sättigung aufgelöst, so bilden sich bei der Krystallisation zunächst großblätterige labile Krystalle, die sehr bald ganz von selbst in die gewöhnliche stabile Modifikation sich umwandeln. Man sieht dabei plötzlich da und dort in dem Gewirre der blätterförmigen Krystalle scharf begrenzte, das Licht stärker brechende Tafeln von rhombischem Umriss entstehen, welche, einen Hof um sich bildend, sehr rasch die labilen Krystalle aufzehren. Die Erscheinung vollzieht sich mit solcher Präcision, dass das Präparat sich ausgezeichnet als Demonstrationsobjekt eignet, zumal bei dem hohen Krystallisationsvermögen der stabilen Modifikation, welches trotz der beträchtlichen Concentrationsstörungen in der Nähe der Krystalle, welche sich durch Schlierenbildung offenbaren, die Bildung von Skeletten fast unmöglich macht. (O. L. 1887.)

6) Chlorsaures Silber. — Aus heißer wässeriger Lösung krystallisirt dasselbe in großen, einem Würfel entsprechenden Skeletten des regulären Systems. Erst allmählich bilden sich neben diesen die tetragonalen Krystalle, welche die erstgebildeten regulären sehr rasch aufzehren. Die beiden Modifikationen kommen nicht zu direkter Berührung; die Umwandlung kann deshalb nie in der festen Masse, sondern immer nur unter Vermittelung des Lösungsmittels stattfinden. (O. L. 1887.)

7) Orthoquecksilberditolyl. — Aus stark erhitzten Lösungen in

Anilin oder Benzol entstehen zunächst labile Krystalle, deren Identität mit den aus dem Schmelzfluss erhaltenen sich leicht durch Einbringen eines Stückchens des labil erstarrten Schmelzflusses nachweisen lässt, da dieses zu derselben Form auswächst, wie die schon vorhandenen Krystalle. Nach einiger Zeit, namentlich aber beim Andrücken des Deckglases auf den Objektträger in Folge von Zerdrücken einzelner labiler Krystalle, entsteht die stabile Modifikation in schönen, kleinen Oktaedern des monosymmetrischen Systems. Entstehen solche stabile Krystalle in der Nähe von labilen, so werden diese alsbald corrodirt und lösen sich allmählich auf, selbst wenn sie sich noch in beträchtlicher Entfernung befinden. In sehr stark verdickten Lösungen tritt die Umwandlung der labilen in die stabile Form nur noch sehr schwer ein und man kann deshalb — wie dies auch bei anderen Substanzen der Fall ist — Colophonium zur Herstellung von Dauerpräparaten verwenden. Wie lange solche unverändert bleiben, konnte ich noch nicht ermitteln. (O. L. 1885.)

8) Carbostyril. — Aus der heißen, wässrigen Lösung entstehen nebeneinander zwei Arten von Nadeln, von welchen die dünnen (labilen) da, wo sie sich den anderen nähern, oberflächlich angegriffen werden und sich beim Erwärmen auflösen, während die anderen (stabilen) gleichzeitig weiter wachsen und jene schließlich völlig verdrängen. Erwärmt man stark, so geht dieses Aufzehren ungemein rasch von statten. (O. L. 1887.)

9) Benzylphenylnitrosamin. — Löst man die durch rasche Abkühlung der Schmelze erhaltene Masse von Nadeln (monosymmetrische Prismen?) in einem Lösungsmittel auf, so krystallisiren sie daraus beim Erkalten zum Theil wieder unverändert aus, daneben erscheint aber auch die stabile Modifikation, welche sie allmählich aufzehrt und so die eingehendere Bestimmung der Krystallform wesentlich erschwert. (O. L. 1885.)

10) Triphenylmethan. — Bei Krystallisation von Triphenylmethan aus einer Mischung von Amylalkohol und Anilin bildeten sich, je nachdem der eine oder das andere in vorwiegender Menge vorhanden ist, die gewöhnlichen (stabilen) Krystalle des Triphenylmethans oder die oktaederähnlichen Krystalle der Molekülverbindung desselben mit Anilin. Bei reichlichem Gehalt der Lösung an Amylalkohol lösen sich letztere auf, wenn ein Krystall des reinen Triphenylmethans bis in ihre Nähe wächst; bei vorherrschendem Anilin geschieht das Umgekehrte. (O. L. 1881.)

Bei jedem der früher beschriebenen Fälle von Enantiotropie und Monotropie können wir das Experiment wiederholen. Wenn wir nicht zufällig zwei enantiotrope Modifikationen bei der Umwandlungstemperatur betrachten, so tritt ganz allgemein, sobald wir die beiden Modifikationen

gleichzeitig in dieselbe Lösung einbringen, allmähliche Aufzehrung der labilen Modifikation durch die stabile ein, die labile löst sich auf, die Lösung verwandelt sich in sehr kurzer Zeit, während sie den Krystallhof durchwandert, in eine Lösung des Gemenges von labiler und stabiler Substanz und schließlich krystallisirt die letztere aus, da die Lösung zuletzt übersättigt wird in Bezug auf die stabile Modifikation und untersättigt in Bezug auf die labile.

So wenigstens möchte man sich die Aufzehrung nach Analogie der übrigen Fälle deuten, was aber voraussetzt, dass man die beiden Modifikationen nicht als Zustände eines Körpers, sondern als selbständige, chemisch differente Körper auffasst.

Bei anerkannt chemisch isomeren Körpern scheint dagegen die Umwandlung unter Vermittlung eines Lösungsmittels nur selten möglich zu sein. Ein Beispiel dafür ist das Pseudochlorcarbostyril.

Dieses Präparat*) zeigt nach den Beobachtungen von Einhorn (1886) die eigenthümliche Eigenschaft, im Laufe der Zeit von selbst in das chemisch isomere Parachlorcarbostyril überzugehen, was sich äußerlich dadurch kundgiebt, dass die ursprünglich farblosen Kryställchen undurchsichtig und gelblichweiß werden.

Bei mikroskopischer Untersuchung stellte sich heraus, dass die Trübung stets bei Flüssigkeitseinschlüssen ihren Anfang nimmt und von hier aus sich allmählich über die ganze Krystallmasse ausbreitet, dieselbe in ein Aggregat äußerst feiner Kryställchen umwandelnd.

Hieraus zog ich den Schluss, dass die Umwandlung nicht im festen Zustande stattfinden könne, sondern nur unter Einfluss des Lösungsmittels. Zur Entscheidung der Frage wurde eine kleine Probe der Substanz auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt und nach dem Wiedererstarren einige Tage sich selbst überlassen. Was ich erwartet hatte, war indess nicht eingetreten, das Präparat war unter diesen Umständen, selbst als äußere Feuchtigkeit durch Lackiren der Deckglasränder ausgeschlossen war, keineswegs unverändert geblieben, zeigte vielmehr dieselbe gelbliche Trübung, wie frei an der Luft umgewandelte Krystalle. Immerhin war auch in diesem Falle an der eigenthümlichen Art des Fortschreitens der Umwandlung, welche immer von Spalten und Grenzschichten ausging, zu erkennen, dass es sich nicht um eine Umwandlung im festen Zustande, wie sie früher bei den physikalisch isomeren Modifikationen besprochen wurde, handeln könne, dass vielmehr auch in dem geschmolzenen Präparate noch Feuchtigkeit enthalten sein müsse. Da nun durch stärkeres Erhitzen des Schmelzflusses die Feuchtigkeit nicht auszutreiben war, insofern dann der Schmelzfluss

---

*) Ich verdanke das untersuchte Präparat Hrn. Einhorn in Aachen.

direkt in Folge der Wärme in die isomere Substanz überging, so stellte ich mir trockene Substanz dadurch her, dass ich eine kleine Quantität auf dem Objektträger sehr fein zerrieb, über der Flamme trocknete, nochmals zerrieb, wieder trocknete u. s. w., bis anzunehmen war, dass auch die letzte Spur von Feuchtigkeit sich verflüchtigt hatte. Nun erst wurde die Substanz geschmolzen und in früherer Weise weiter untersucht und diesmal in der That mit dem erwarteten Erfolge. Die so hergestellten Präparate zeigten selbst nach Monaten nicht die geringste Veränderung.

Schließlich wurde noch die Gegenprobe gemacht. Bei einem dieser Präparate wurde das Deckglas am Rande etwas gelüftet und eine Spur Wasser darunter gebracht. In der That zeigten sich bald da und dort kleine Krystallbüschelchen der isomeren Substanz, die nun sehr rasch, schon im Verlaufe einer halben Stunde, die ganze vorhandene Krystallmasse der ursprünglichen Substanz aufzehrten.

Offenbar entsteht durch Lösung des Pseudochlorcarbostyrils in Wasser durch allmähliche Umwandlung der Lösung eine übersättigte Lösung des Isomeren, welche in Folge ihres Uebersättigungszustandes nach und nach Krystalle ausscheidet. Dadurch, dass diese zur Ausscheidung gelangen, verschwindet zwar einerseits die Uebersättigung bezüglich des Isomeren, andererseits wird die Lösung wieder untersättigt in Bezug auf die ursprüngliche Substanz, von dieser muss sich also abermals eine kleine Quantität lösen u. s. w., es wird niemals Gleichgewicht eintreten können, so lange noch eine Spur der ursprünglichen Substanz übrig ist, selbst wenn die die Umwandlung vermittelnde Feuchtigkeitsschicht relativ ungemein dünn, vielleicht gar nicht wahrnehmbar wäre.

Ein anderes hierhergehöriges Beispiel ist vermuthlich der Sulfoharnstoff, ein Präparat, auf welches ich von Herrn Hantzsch in Zürich aufmerksam gemacht wurde.

Aus stark concentrirter heißer, wässriger Lösung entstehen dünne lange Nadeln, die sehr rasch von den später erscheinenden kurzen dicken Prismen aufgezehrt werden.

Sollte wirklich der Umwandlungsprozess der Lösung bei allotropen Modifikationen ein ganz anderer sein, als in den so analogen Fällen bei wasserhaltigen Salzen, Doppelsalzen und bei der Umwandlung von Silbersulfat und der Umlagerung der soeben besprochenen organischen Körper? Ich glaube, die Analogie ist eine so große, dass man fast gezwungen ist, eine Identität des Wesens beider Erscheinungen anzunehmen, und aus diesem Grunde vorzugsweise betrachte ich auch die enantiotropen und monotropen Modifikationen eines Körpers als chemisch verschiedene Stoffe.

Die Mehrzahl der Chemiker scheint hierüber anderer Ansicht zu sein.

So z. B. findet sich in dem allbekannten großen Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto II, 1, pag. 542 folgende Bemerkung:

»Der lösliche und unlösliche Schwefel sind ebenso gewiss zwei allotropische Zustände des Schwefels, wie löslicher und unlöslicher Phosphor verschiedene allotropische Zustände des Phosphors sind. Es scheint zu weit gegangen, wenn man vom prismatischen Schwefel als von einer besonderen Modifikation redet, wie es früher sehr allgemein geschah. Man nannte dann den oktaedrischen Schwefel Alpha-Schwefel und bezeichnete ihn mit S_α; der prismatische Schwefel wurde Beta-Schwefel genannt und erhielt das Zeichen S_β. Die Verschiedenheit ist durch Dimorphie bedingt; beide sind nicht mehr verschieden von einander, als Kalkspath und Aragonit, als rhomboedrisches und prismatisches kohlensaures Calcium.«

Andere Lehrbücher gehen in dieser Hinsicht noch weiter. Das Lehrbuch der Physik von Reiss*) z. B. benutzt diese Erscheinungen geradezu zur Erläuterung des Unterschiedes zwischen Physik und Chemie, indem die Umwandlung der Modifikationen des Schwefels eine physikalische, die des Phosphors eine chemische**) Erscheinung sei.

Die Berechtigung hierzu wird daraus abgeleitet, dass rhombischer und monosymmetrischer Schwefel nur durch die physikalischen, rother und gelber Phosphor bis zu gewissem Grade auch durch die chemischen Eigenschaften verschieden seien. Allein wäre es nicht denkbar, dass bei den betrachteten chemischen Reaktionen immer eine Umwandlung oder Umsetzung eintritt, ähnlich wie z. B. chemisch isomere Kohlenstoffverbindungen dieselben Verbrennungsprodukte liefern und nur bei minder intensiv verlaufenden Prozessen Unterschiede zeigen? Giebt es nicht unzweifelhaft chemische Verbindungen, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften ganz ebenso verhalten, wie ein einfaches Gemenge ihrer Componenten?

Solches Verhalten zeigen in der That die sogenannten Doppelsalze und diejenigen Verbindungen, die durch Aufnahme eines Theiles der Lösungsmittel entstehen, z. B. die Verbindungen von Salzen mit Krystallwasser. Diese »lockeren« chemischen Verbindungen oder »Additionen«, wie sie wohl genannt werden, haben noch verschiedene andere Eigenthümlichkeiten mit einander gemein, z. B. dass ihre Bildung mit weit geringerer Wärmetönung verbunden ist, als die der anderen festeren chemischen Verbindungen, dass sie sich leichter in ihre Bestandtheile zerlegen lassen, derart, dass sie bei den meisten Reaktionen sich einfach wie Gemenge der beiden Substanzen verhalten und ganz besonders,

*) Leipzig, Quandt & Händel, 1885.

**) Siehe auch Frick, physikalische Technik, 6. Aufl., neu bearbeitet von O. Lehmann. Braunschweig 1889, I, 134.

dass sie durch die heutige chemische Strukturtheorie, welche die Entstehung der meisten festen Verbindungen zu erklären vermag, nicht erklärt werden können. Aus diesem Grunde theilt man auch die chemischen Verbindungen in zwei Gruppen, nämlich:

a) Molekülverbindungen (z. B. Doppelsalze und krystallwasserhaltige Salze),

b) Atomverbindungen.

Ob nicht vielleicht dem Wesen nach die beiden Gruppen doch identisch sind und wo die Grenze zwischen beiden zu ziehen ist, bleibt unentschieden, ist aber für unsere weiteren Erörterungen durchaus gleichgültig. Es ist zu hoffen, dass einstmals die vergleichende Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, wie Krystallform, Dichte, spezifische Wärme, Verbindungswärme, Brechungsexponent, elektrische Leitungsfähigkeit etc. größere Klarheit bringen werden. In Bezug auf die Resultate, die bis jetzt in dieser Richtung erzielt sind, muss auf die Lehrbücher der Chemie verwiesen werden, insbesondere Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie und Groth, Chemische Krystallographie. (In Vorbereitung.)

Wenn wir nun, wie oben geschehen, die Erscheinungen der Aufzehrung der Krystalle einer Modifikation durch die einer anderen, unter Vermittelung eines Lösungsmittels, vergleichen mit anderen Aufzehrungserscheinungen, so muss man nothwendig auf den Gedanken kommen, die Modifikationen seien von einander gerade so verschieden, wie isomere Molekülverbindungen, ganz einerlei, wie man sich nun die Constitution der letzteren vorstellen mag, ob nur als eine Art lockerer gewöhnlicher (atomistischer) chemischer Verbindungen oder als wesentlich verschiedene Art, etwa begründet in verschiedener Zusammenlagerung der (chemischen) Moleküle zu größeren Complexen (physikalischen Molekülen).

Erinnernd an letztere Hypothese nenne ich deshalb die Isomerie unter Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen der Kürze halber »physikalische« Isomerie, wenn schon die Bezeichnungsweise wenig in Einklang steht mit anderen ähnlich klingenden, z. B. »physikalische Verbindung«, welche, wie früher erörtert, zum Unterschiede von den chemischen, den Verbindungen nach festen Verhältnissen eine solche nach variablen bezeichnet.

Die Bezeichnung Theorie der »physikalischen Isomerie« wurde wohl zuerst gebraucht von Zincke (1876). Eine ausführliche Darlegung derselben gab ich in der Zeitschr. f. Kryst. 1877, p. 97. (Abdruck der im Sommersemester 1876 der math. und naturw. Fakultät der Universität Straßburg vorgelegten Dissertation.)

Man hat dieser Theorie mehrfach den Vorwurf gemacht, dass sie

auf hypothetischen Voraussetzungen über die Molekularconstitution der Körper beruhe und deshalb keinen Anspruch auf weitere Berücksichtigung machen könne. Für die Form, in welcher dieselbe von Zincke eingeführt wurde, trifft dies allerdings zu, denn die von Zincke angeführte Begründung stützt sich nur darauf, dass die gerade herrschende chemische Strukturtheorie keine Formeln für die verschiedenen Modifikationen aufzustellen vermag, ein Umstand, der um so weniger von Bedeutung ist, als die Strukturtheorie auch in sehr vielen anderen Fällen auf Schwierigkeiten stößt, jedenfalls bis jetzt nicht als unantastbare Beschreibung der Molekularconstitution aufgefasst werden kann. Ich selbst wurde auf anderem Wege zu demselben Resultate geführt, nämlich durch die Beobachtung der beschriebenen Analogie der Aufzehrungserscheinungen mit denjenigen bei Verbindungen von Salzen mit Krystallwasser, verschiedener organischer Stoffe mit Krystallalkohol, Krystallbenzol, Krystallanilin u. dergl. und von Salzen unter sich zu sogenannten Doppelsalzen. Die Theorie enthält also keine Molekularhypothese, sie sagt nur aus, dass dieselben Ursachen, welche zur Erklärung der Existenz der lockeren chemischen Verbindungen angenommen werden, auch genügen zur Erklärung der Existenz der Modifikationen, dass beide Klassen von Erscheinungen eng miteinander verwandt sind. Um verständlich zu werden, war ich allerdings genöthigt, die Molekulartheorie in den Vordergrund zu stellen.

Werden die Annahmen der Theorie der physikalischen Isomerie als zutreffend angenommen, so ist die eingangs in Betracht gezogene Schwierigkeit der Unterscheidung einer einfachen Zustandsänderung von einer Umwandlung in einen neuen Körper gehoben.

Erfolgt die Aenderung der Eigenschaften eines festen Körpers, wie z. B. die Aenderung der Dichte in Folge der thermischen Ausdehnung stetig, so handelt es sich um eine einfache, physikalische Zustandsänderung des Körpers; ist hingegen die Aenderung eine unstetige, plötzliche, so ist die Ursache eine Umsetzung des Körpers in einen andern, davon chemisch verschiedenen, es handelt sich um eine chemische Zustandsänderung.

Für Zustandsänderungen flüssiger Körper gilt diese Definition nicht.

10. Zustandsänderungen unter Einfluss der Wärme.

a) Aenderung des chemischen Gleichgewichts.

Die meisten Flüssigkeiten zeigen mit zunehmender Temperatur eine stetige Zunahme des Volums (also Abnahme der Dichte) und entsprechend

auch stetige Aenderung aller übrigen physikalischen Eigenschaften, wie Brechungsexponent, elektrische Leitfähigkeit u. s. w.

Von einer Verschiedenheit der Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen, wie bei anisotropen festen Körpern, kann hier selbstverständlich nicht die Rede sein; dagegen zeigen die Flüssigkeiten in höherem Grade als feste Körper Anomalien ihres Verhaltens bei steigender Temperatur und zwar zeigen sich diese Anomalien vorherrschend bei solchen Flüssigkeiten, die durch Zusammenmischen anderer oder durch Lösen von festen Körpern in Flüssigkeiten entstanden sind, und beruhen hier zum Theil nachweisbar auf einer Aenderung des chemischen Gleichgewichtszustandes, also auf chemischen Umlagerungen, welche sich zum Theil momentan vollziehen, zum Theil mehr oder minder beträchtliche Zeit erfordern. Einige Beispiele sind folgende.

1) Chromalaun. — Wird nach Lecoq de Boisbaudran (1874) eine Lösung von Chromalaun erhitzt, so geht ihre ursprünglich violettgrüne Farbe in rein Grün über. Lässt man sie wieder abkühlen, so kehrt die violettgrüne Farbe wieder, doch nicht sofort, sondern nur ganz allmählich, und gleichzeitig tritt stetige Contraktion ein..

Eine kalt bereitete Lösung ist anfänglich blauviolett und nimmt unter Volumvergrößerung allmählich ebenfalls violettgrüne Farbe an.

Die Aenderungen erfolgen anfangs ziemlich rasch, später langsamer und völlige Gleichheit soll sich erst nach Verlauf von etwa acht Jahren herstellen.

2) Rhodanammonium, welches bei 147° schmilzt, geht, wenn es längere Zeit auf 170° erhitzt wird, in das isomere Sulfocarbamid über.

3) Eisenchlorid. — Wenn man nach Debray eine sehr verdünnte und fast farblose Lösung von neutralem Eisenchlorid erwärmt, so nimmt sie von 70° an die Färbung einer Lösung von colloidalem Eisenoxyd an, welche auch noch nach dem Erkalten bestehen bleibt. Unterwirft man die Lösung alsdann der Dialyse, so trennt sich die Salzsäure von dem Eisenoxyd und letzteres bleibt auf dem Dialysator zurück, so dass die Lösung thatsächlich nicht mehr als Lösung des Eisenchlorids, sondern als Mischung von Salzsäure und Lösung von colloidalem Eisenoxyd zu betrachten ist. Bei längerem Erhitzen auf 100° verwandelt sich das colloidale Eisenoxyd in ein anderes wasserärmeres, welches von Péan de St. Gilles beschrieben wurde, und beim Erhitzen auf 250° bis 300° scheiden sich Blättchen von krystallisirtem Eisenoxyd ab.

Nach A. Müller (1874) nimmt die Färbung von verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen von 30° im Verhältnis von 1,4 : 1 zu und kehrt beim Abkühlen sehr langsam wieder auf ihren anfänglichen Werth zurück. (Siehe ferner Krecke, J. f. prakt. Chem. (2), **3**, 286, 1871.)

In sehr eingehender Weise und mit dem gleichen Ergebnis hat G.

Wiedemann (1878) die Aenderung des Magnetismus von Eisenchloridlösungen untersucht. Der Magnetismus einer Lösung von colloidalem Eisenoxyd ist nämlich viel kleiner als der von Eisenchlorid. Beim Erwärmen zeigen nun die Eisenchloridlösungen eine der chemischen Umsetzung entsprechende Abnahme des Magnetismus, nämlich eine um so größere, je verdünnter die Lösungen sind, während dagegen der Magnetismus concentrirter Eisenchloridlösungen durch Temperaturerhöhung kaum merklich beeinflusst wird.

Foussereau (1886) fand, dass beim Erwärmen von Eisenchloridlösung die elektrische Leitungsfähigkeit größer wird, was dem Freiwerden von Salzsäure zuzuschreiben ist. Wurde die erhitzte Lösung abgekühlt, so nahm die Leitungsfähigkeit wieder ab, indess sehr langsam, um sich einer bestimmten Grenze zu nähern. Dieselbe Grenze stellte sich ein, wenn kalt frisch bereitete Eisenchloridlösung längere Zeit stehen gelassen wurde, wobei die Leitfähigkeit langsam zunahm. Die Aenderungen erwiesen sich, wie nach dem vorigen zu erwarten, um so größer, je verdünnter die Lösung war.

In einer späteren Mittheilung (1886) giebt Foussereau die von ihm bei anderen Chlorverbindungen erhaltenen Resultate. Chloraluminium zeigte ähnliche Aenderungen wie Eisenchlorid, doch in bedeutend schwächerem Grade, bei Chlormagnesium waren sie noch geringer. Bei anderen war auch das Licht von Einfluss.

Analoge, doch in Folge der schlechten Leitungsfähigkeit der Essigsäure entgegengesetzte Aenderungen fand Foussereau (1887) bei Acetaten und zwar die stärksten bei Kupfer-, schwächere bei Zink- und die schwächsten bei Bleiacetat. Die Umsetzung nahm ebenfalls mit der Verdünnung zu, doch erreichte sie in Folge der Bildung basischer Salze bei einer bestimmten Concentration ein Maximum*).

4) Salicylsaures Eisenoxyd. — Ein sehr complicirter Fall solcher durch Temperaturänderung hervorgerufener innerer Zustandsänderung bei Flüssigkeiten, worauf nur hingewiesen werden soll, ist von Brücke (1877) untersucht worden bei einem Gemisch von Salicylsäure, Eisenchlorid und Salzsäure. Es kommen hierbei die Verwandtschaft der Salicylsäure und der Salzsäure, sowie der beiden Säuren zum Wasser in Betracht, die sämmtlich mit der Temperatur veränderlich zu sein scheinen.

5) Kobaltchlorür. — Eine seit alter Zeit bekannte Erscheinung ist das Blauwerden der rosenrothen Kobaltchlorürlösung beim Erwärmen, welches beim Abkühlen rasch und vollständig wieder rückgängig wird. In verdünnter Lösung lässt sich die Erscheinung schon bei relativ niedri-

---

*) Siehe auch Foussereau, Journ. de Phys. (2) **7**, 30 (1888).

gen Temperaturen beobachten, wenn dem Kobaltchlorür Salmiak, Salzsäure u. s. w. zugesetzt wird. Die Beobachtung gestaltet sich besonders bequem bei Anwendung des Mikroskops, weil hier sehr dünne Schichten, die rasch erwärmt und abgekühlt werden können, sowie auch sehr hohe Concentrationen Anwendung finden können, während bei den verdünnten und großen Massen, wie sie die makroskopische Beobachtung erfordert, das prompte Eintreten der Farbänderungen weit weniger auffallend ist*). (O. L. 1877.)

6) Kupferchlorid. — Wird eine Lösung dieses Salzes mit Zusatz von Salmiak auf dem Objektträger des Mikroskops stark eingedampft, so färbt sie sich ziemlich stark bräunlich und die alsdann beim Erkalten entstehenden Krystalle sind weit kürzer als solche aus grüner Lösung und an beiden Enden mit Endflächen versehen, wie solche aus gemischter Lösung. Sobald nun die Abkühlung eine gewisse Grenze überschritten hat, fängt die Flüssigkeit an einer Seite an grün zu werden und nun schreitet die Grenzlinie der braunen und grünen Flüssigkeit langsam fort, ganz ähnlich wie die Grenzfläche zweier in Umwandlung begriffener physikalisch isomerer Modifikationen. Kurz vor dem Herannahen dieser Grenze gegen eine Stelle entstehen daselbst Bläschen (Fig. 290), welche rasch größer werden und ein Maximum erreichen, während die Grenze über sie hinwegschreitet, und alsdann wieder zusammenschrumpfen. Offenbar ist also die Dissociation mit der Entwicklung eines Gases (Chlor?) verknüpft, welches in der braunen Flüssigkeit wenig löslich ist, von der grünen aber begierig absorbirt wird. (O. L. 1883.)



Fig. 290.

7) Nitrat des Nitroorthotoluidins. — Erwärmt man die Lösung dieses Salzes unter dem Mikroskop, so färbt sie sich so intensiv gelb, dass man sich mit Nothwendigkeit zu der Vermuthung gedrängt sieht, sie sei nunmehr vorwiegend Lösung von freiem Toluidin, die Salpetersäure habe sich von letzterem getrennt. In der That krystallisiren bei raschem Abkühlen und Einleiten der Krystallisation durch Reiben

*) Messungen über die Farbänderungen wurden von J. Kallir (1887) ausgeführt.

des Deckglases auf dem Objektträger nur Krystalle des letzteren aus und erst allmählich findet wieder Rückbildung des Nitrats statt. (O. L. 1883.)

8) Kupfercalciumacetat*). — v. Hauer theilt darüber Folgendes mit: »Die heiße Lösung der Krystalle erscheint grün. Sie zeigt die Farbe des isolirten essigsauren Kupferoxyds. Wenn dann nach dem Erkalten der Lösung ein gewisses Quantum des letzteren auskrystallisirt ist oder wenn ihr eine Lösung von essigsaurem Kalk hinzugefügt wird, so nimmt sie allmählich die prachtvolle, intensiv blaue Färbung an, welche der Doppelverbindung eigenthümlich ist.«

Die Art und Weise, wie sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtszustand in einem Flüssigkeitsgemisch mit der Temperatur ändern, lässt sich mit Hülfe der Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie ableiten, wenn genau bekannt ist, welche chemische Vorgänge dabei eintreten und welches die Constanten der dabei in Betracht kommenden Körper sind. Näheres hierüber findet man in Ostwald's Verwandtschaftslehre, Leipzig, W. Engelmann, 1887, pag. 732 u. ff.

b) Die Sättigungstemperatur.

Physikalische oder chemische Aenderungen einer Flüssigkeit in Folge von Temperaturänderung machen sich insbesondere geltend an der Grenze mit anderen flüssigen oder mit festen Körpern.

Was die Aenderung der Capillarerscheinungen anbelangt, so erklären sich dieselben alle durch eine Aenderung der Oberflächenspannung (Abnahme derselben) mit der Temperatur, welche für verschiedene Körper verschieden ist.

Interessanter sind die Aenderungen der Contakterscheinungen bei Körpern, welche in der Flüssigkeit sich lösen oder darin wachsen können. Bei Lösungen, die höchst wahrscheinlich rein physikalische sind, zeigt sich, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, während alle Fälle, in welchen eine Abnahme eintritt, wohl auf eine Aenderung der chemischen Constitution der Lösung zurückzuführen sein dürften, womit natürlich nicht gemeint ist, dass nicht auch bei chemischer Lösung die Löslichkeit mit der Temperatur wachsen könne.

Wir haben oben die Vorgänge des Wachsthums und der Lösung für sich betrachtet. Es genügte, für die Untersuchungen eine Flüssigkeit zu besitzen, in welcher die Krystalle sich auflösen konnten; wie diese Flüssigkeit selbst beschaffen war, war gleichgültig.

*) Bezüglich einer neueren Untersuchung dieses Salzes von van t'Hoff siehe unten.

Schenken wir nun auch diesem Punkte unsere Aufmerksamkeit, so erkennen wir leicht, dass auf Grund des thermischen Verhaltens zwei ganz scharf definirbare Arten von Lösung unterschieden werden können: die erste ist dadurch charakterisirt, dass für sie ein Sättigungspunkt existirt, bei dessen Ueberschreitung ein eingebrachter Krystall des Körpers, als dessen Lösung die Flüssigkeit bezeichnet wird, wächst, andernfalls sich auflöst, während bei der zweiten Klasse eine solche Umkehrbarkeit des Lösungsvorganges nicht vorhanden ist.

Nachdem wir oben gesehen haben, dass nach erfolgtem Mischen zweier Flüssigkeiten chemische Umwandlungen derselben eintreten können, liegt die Frage nahe, ob nicht vielleicht der Unterschied zwischen den beiden Arten von Lösung darin begründet sein möchte, dass bei der irreversibeln auf die eigentliche Lösung entweder unmittelbar oder nach einiger Zeit ein chemischer Umwandlungsprozess folgt, während es im Falle der umkehrbaren Lösung bei der physikalischen Lösung sein Bewenden hat.

Manche Umstände sprechen für diese Annahme und insbesondere wird durch sie die Uebersicht über die verschiedenen Thatsachen erleichtert, doch mangelt bis jetzt ein zuverlässiger Nachweis.

Die Auflösungen von Metallen in nicht metallischen Flüssigkeiten z. B. sind wohl in den meisten Fällen chemische Auflösungen, doch giebt es auch Ausnahmen.

Nach Seely (1871) löst sich blankes Natrium in Ammoniak zu einer rothen, dann zu einer blauen Flüssigkeit. Kalium, Lithium und Rubidium verhalten sich ähnlich. Beim Verdunsten des Ammoniaks bleiben die Metalle unverändert zurück.

Nach Ebell (1876) lösen sich Metalle auch in geschmolzenem Glas. Bekannt ist z. B. die Auflösung von Kupfer in Aventuringlas, dessen prachtvoller Schiller bedingt ist durch ausgeschiedene schöne Kupferkryställchen, die sich leicht im Dünnschliff mikroskopisch beobachten lassen. Selbst in organischen Präparaten hat man schöne krystallinische Ausscheidungen von Metallen z. B. Gold beobachtet, doch ist nicht immer ganz sicher, ob nicht etwa bei der Ausscheidung auch elektrische Kräfte thätig waren, die hier als ausgeschlossen betrachtet werden.

Aehnliches wie für Metalle gilt auch für viele Metalloxyde z. B. für die Lösungen in geschmolzenem Glas, welche wohl meist chemische sind. Nach Ebell werden aber z. B. die Oxyde von Zinn, Eisen, Mangan, Chrom und Aluminium beim Erkalten in Form kleiner, scharf begrenzter Krystalle wieder ausgeschieden.

In eigenthümlicher Weise macht sich, wie Frankenheim bemerkt, die Veränderlichkeit der Löslichkeit geltend bei Flüssigkeitseinschlüssen in Krystallen.

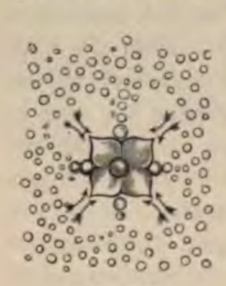
»Im Moment des Einschlusses füllt sie (die eingeschlossene Mutterlauge) die Höhlung eben aus und ist gesättigt. Wenn die Temperatur steigt, so dehnt sie sich aus und bahnt sich neue Kanäle, sie erweitert auch ihre Behälter, wenn sie in höherer Temperatur eine größere Lösungskraft besitzt. Beim Sinken der Temperatur zieht sie sich zusammen und setzt einen Theil des gelösten Stoffes wieder ab. Aber die Veränderungen welche eintreten, wenn die gestiegene Temperatur wieder fällt, stellen nicht nothwendig den früheren Zustand wieder her, und so bleibt der Krystall, so abgeschlossen seine Bildung sonst zu sein scheint, dennoch beständig inneren Veränderungen unterworfen. Zu diesen gehört auch, dass bei vielen mikroskopischen Krystalltafeln (besonders $Na\,NO_3$ und $K\,NO_3$) die Wandtheile freier von Höhlungen, durchsichtiger sind wie die inneren. . . . Die Mutterlauge würde also das Streben haben nach Innen fortzuschreiten und dort das Salz wieder aufzulösen, das sie in der Nähe des Randes abgesetzt hatte.«

Bei beschränkt mischbaren Flüssigkeiten, welche sich, wie früher erörtert, in Schichten übereinander lagern, z. B. Aether und Wasser, Anilin und Wasser etc., zeigt sich die Aenderung der Löslichkeit dadurch, dass sich die Grenzfläche der beiden Schichten mit der Temperatur verschiebt. Messende Versuche hierüber haben in neuerer Zeit J. Traube und O. Neuberg (1887) bei Alkohol-Wasser-Salzgemischen ausgeführt. Es fand sich z. B. bei Ammoniumsulfat bei 16,6° die Höhe der oberen Schicht = 2,8 cm, die der unteren = 6,6 cm. Wurde nun die Temperatur auf 55,7° erhöht, so betrug die erstere 2,55 cm, letztere 7 cm u. s. w.

Durch diese Verschiebung der Grenze, welche auf einer Aenderung der Zusammensetzung beruht, werden die Schichten, sei es mit steigender, sei es mit sinkender Temperatur einander ähnlicher, und gewöhnlich wird ein Punkt erreicht, wo die Unterschiede überhaupt verschwinden, d. h. unbeschränkte Mischbarkeit eintritt, worauf ich bereits oben (pag. 270) gelegentlich der Besprechung der »halbbegrenzten« Tropfen aufmerksam machte. J. Traube und Neuberg haben dieses Identischwerden der Schichten nicht nur optisch nach dem Augenschein, sondern auch durch Dichtebestimmung geprüft und bestätigt gefunden. Die betreffende Stelle lautet: »Als recht bemerkenswerth dürfte noch der Umstand bezeichnet werden, dass bei denjenigen Concentrationen bezw. Temperaturen, bei welchen eben noch eine Schichtenbildung erfolgt, die spezifischen Gewichte und die Zusammensetzung beider Schichten sehr angenähert gleich gefunden wurden, während die der Schichtenbildung vorausgehende, bleibende Trübung der gesammten Flüssigkeit auf eine Gleichheit der spezifischen Gewichte und der Zusammensetzung im Momente der ersten Abscheidung schließen lässt. Mit wachsendem Salz- beziehentlich Alkohol-

gehalt*) tritt dann eine sich stets vergrößernde Differenz in den spezifischen Gewichten und der Zusammensetzung der beiden Schichten ein.«

Hierher gehört auch eine Beobachtung, die ich selbst früher gelegentlich machte. Die Lösung einer Mischung von Lithiumchlorid und Eisenchlorid in Salzsäure theilt sich beim Erkalten in zwei Schichten respektive scheidet Tröpfchen aus, die zu größeren Tropfen zusammenfließen und weit intensiver gelb gefärbt sind, als die übrige Flüssigkeit. In der Nähe der wachsenden Krystalle, welche ganz ähnlich wie diejenigen des Salmiaks als verzerrte Würfel erscheinen, sieht man eine lebhafte Strömung der Tröpfchen gegen den Krystall zu, wo sie dann verschwinden. In der Nähe der Ecken verschwinden sie rascher, so dass sich allmählich um den Krystall eine kreuzförmige Zusammenstellung von Tröpfchen bildet, wie sie aus Fig. 291 zu ersehen ist. (O. L. 1880.)


Fig. 291.

Tellkampf (1871) ließ Tropfen übersättigter Alaunlösung unter dem Mikroskop krystallisiren und glaubte dabei zuerst kleine gestaltlose graue Punkte zu sehen, die sich erweitern, durchsichtig werden und sich bald zu durchsichtigen Krystallen umwandeln. Möglicherweise beruhen diese Beobachtungen ebenfalls auf ähnlichen Tröpfchenausscheidungen**).

Die Körper, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur geringer wird, sind nur wenig zahlreich. Eines der bekanntesten Beispiele ist das schwefelsaure Natron, welches, wie man leicht mikroskopisch beobachten kann, beim Erwärmen der gesättigten Lösung sich in Krystallen ausscheidet in derselben Weise, allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze, wie andere Körper aus erkaltender Lösung.

Dass heiße und kalte Natronsulfatlösung sich wie zwei verschiedenartige Flüssigkeiten verhalten, folgt aus einem Versuche von Ludwig (1856), welchem zufolge beim Contakt solcher Lösungen Diffusion des Salzes nach der kälteren Flüssigkeit stattfindet. Von zwei Retorten, welche mit einer 8,98% wasserfreien Natronsulfats enthaltenden Lösung vollständig gefüllt und in horizontaler Lage mit den Hälsen wasserdicht verbunden waren, wurde die eine in kochendes Wasser, die andere in schmelzendes Eis eingesetzt und der Apparat eine Woche hindurch Tag und Nacht sich selbst überlassen. Alsdann war in der kaltgehaltenen

*) Richtiger mit fallender, respektive steigender Temperatur. (O. L.)

**) A. Naumann (Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1873, pag. 48) theilt mit, dass er bei länger dauerndem Erhitzen von krystallisirtem Alaun in zugeschmolzenen Röhren bei 100° eine Trübung in der flüssigen Masse bemerkt habe, die auf chemischer Umsetzung beruht. Vielleicht hat Tellkampf diesen Vorgang beobachtet.

Retorte Salz auskrystallisirt und die übrige Lösung in der heißen Retorte enthielt 4,31 % Salz, die in der kalten 4,75 %.

Aehnliche Beobachtungen machte Möller (1862), wie aus folgender Stelle hervorgeht: »Es ist, wie ich glaube, schon früher nachgewiesen und ich habe mich beim Na_2SO_4 selbst davon überzeugt, dass eine gleichmäßige Salzlösung eine ungleichmäßige Vertheilung des Salzgehalts erfährt, wenn man den einen Theil derselben mehr erwärmt, wie den andern. Und zwar vermehrt sich der Salzgehalt des erwärmten Theils, während der des kälteren abnimmt. Es rührt dies offenbar daher, dass das Wasser in dem mehr erwärmten Theil eine größere Verwandtschaft zum Salze hat, wie das Wasser im kälteren Theil.«

Vermuthlich tritt indess eine ähnliche Thermodiffusion auch bei andern kalten und heißen Lösungen ein, die nicht als chemische, sondern rein physikalische aufgefaßt werden, doch nicht in gleichem Maße. Eingehende Versuche darüber fehlen.

Nach Iwig und Hecht (1886) zeigt saures apfelsaures Calcium wachsende Löslichkeit bis 60°, von hier an abnehmende, indem es sich in Apfelsäure und neutrales Calciummalat spaltet.

Bei dem neutralen apfelsauren Calcium nimmt die Löslichkeit bis 60° ab und steigt dann. Unter 60° scheidet sich Salz mit 3 aq, oberhalb solches mit 1—2 aq aus.

Aehnlich wie Natriumsulfat sind nach Wyrouboff (1880) auch Kaliumlithiumsulfat und Ammoniumlithiumsulfat in der Kälte löslicher als in der Wärme, so dass man, um Krystalle zu ziehen, die gesättigte Lösung nicht abkühlen, sondern erwärmen muss. Auch das schwefelsaure Cer zeigt die gleiche Erscheinung.

Ein anderes bekanntes Beispiel ist das Kalkhydrat. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung, beim Abkühlen wird sie wieder klar. Kupfervitriol zeigt bis 150° zunehmende Löslichkeit, von hier an abnehmende, wie Étard*) (1887) beobachtet hat. Aus der Lösung krystallisirt aber dann nicht mehr das Salz $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sondern die Verbindung $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ u. s. w.

Zinkvitriol besitzt nach C. R. Schulze (1887) ein Löslichkeitsmaximum zwischen 50° und 60°.

Le Chatelier (1884 und 1885) macht darauf aufmerksam, dass die Abnahme und Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur davon abhängt, ob die Wärmetönung bei der Lösung positiv oder negativ ist, vorausgesetzt, dass es sich um einen umkehrbaren Lösungsvorgang handelt, gleichgültig, ob derselbe physikalischer oder chemischer Natur ist. Würde bei einer Lösung, welche mit Wärmeentbindung verläuft, die

*) Ueber weitere Beobachtungen von Étard siehe Compt. rend. CVI, 306, 1888.

Löslichkeit mit der Temperatur zunehmen, so wäre ein Gleichgewichtszustand nicht möglich, indem durch die freiwerdende Wärme die Temperatur erhöht, dadurch noch mehr Substanz gelöst und neue Wärme erzeugt, somit abermals die Temperatur erhöht würde u. s. w. Die Lösung könnte also keinen Sättigungspunkt erreichen, sondern müsste explosionsartig verlaufen, bis alle aufzulösende Masse oder alles Lösungsmittel verbraucht ist, wie wir es bei manchen nichtumkehrbaren chemischen Prozessen, Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, Zucker in concentrirter Schwefelsäure u. s. f., sehen. Mit zunehmender Löslichkeit ist also nothwendig negative, mit abnehmender positive Wärmetönung verbunden, was wieder darauf hinweist, dass abnehmende Löslichkeit durch chemische Umsetzungen, die eben die Wärmeentbindung hervorrufen, bedingt ist.

Le Chatelier findet den Satz bestätigt beim Kalkhydrat, dem schwefelsauren Cer und Natronsulfat. Ebenso bei chemischen Gleichgewichtszuständen aufgelöster Salze, bei welchen die Zerlegung des aufgelösten Salzes durch freie Säure mit der Temperatur zu- oder abnimmt, je nachdem sie mit einer Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung verbunden ist, was sich bei Quecksilbersulfat und Chlorantimon bestätigt.

Braun hat in neuester Zeit (1887) Betrachtungen ganz ähnlicher Art angestellt.

Auch für Flüssigkeitsmischungen findet sich der Satz bestätigt, speziell bei Brom und Wasser, Aether und Wasser, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Einige auffällige Beispiele von mit der Temperatur abnehmender Mischbarkeit bei Flüssigkeiten erwähnt Guthrie (1884). Triäthylamin und Wasser bilden eine bei gewöhnlicher Temperatur klare Mischung. Erwärmt man dieselbe, so wird sie in Folge der Ausscheidung zahlreicher Tröpfchen trübe.

Eine Lösung von Aethyläther in Wasser wurde bei 100° milchig.

Bei Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol trat eine Trübung beim Abkühlen ein. Dabei zeigte sich merkwürdigerweise vor Eintritt der Trübung bei noch völliger Klarheit der Flüssigkeit eine fahlblaue Fluorescenz, während das durchgelassene Licht licht orangegelb war. Vermuthlich treten die Tröpfchen, welche später die Trübung bedingen, zunächst so ungemein fein auf, dass sie nur, ähnlich wie sehr feiner Wasserdunst, Diffraktionserscheinungen erzeugen, ohne den Durchgang des Lichtes im Allgemeinen zu stören*).

Chancel und Parmentier (1885) finden, dass mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit des Chloroforms in Wasser erst ab-, dann

*) Siehe auch Christiansen, Wied. Ann. **23**, 298, 1884.

zunimmt. Eine bei 4° gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen, eine bei 59° gesättigte beim Abkühlen, eine bei 30° gesättigte aber weder beim Erhitzen noch beim Abkühlen.

Nicotin und Wasser mischen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung vollständig, bei 100° trennen sie sich in zwei verschiedene Flüssigkeiten.

Auf einen eigenartigen Fall von mit der Temperatur abnehmender Löslichkeit macht F. Parmentier (1887) aufmerksam. Wird Phosphormolybdänsäure (oder Silicomolybdänsäure) in Aether gelöst, so dass eine homogene Lösung entsteht, und nun erwärmt, so scheiden sich Tröpfchen von Aether aus, welche sich als wasserhelle Schicht über der intensiv gelben Lösung der Säure ansammeln. Wird die Temperatur erniedrigt, so wird umgekehrt der Aether wieder aufgenommen, die Lösung wird wieder homogen. Hierzu ist indess nöthig, dass man die Lösung kräftig durchschüttelt. Bleibt die Aetherschicht ruhend über der gelben Lösung, so dauert es sehr lange Zeit, bis sie wieder vollkommen aufgenommen wird, da die Vereinigung nun nur durch Diffusion von der Grenzfläche aus möglich und deren Geschwindigkeit sehr gering ist.

Bei mikroskopischen Untersuchungen über Krystallbildung hat man nicht selten Gelegenheit, eigenthümliche Aenderungen der Löslichkeit einfach an der Wachsthumsgeschwindigkeit der Krystalle zu beobachten. Aus einer heiß gesättigten Salmiaklösung scheiden sich zierliche Skelette aus, welche ungestört weiterwachsen, bis sich die Lösung fast bis zur Zimmertemperatur abgekühlt hat. Dann sieht man plötzlich eine Veränderung eintreten, indem sich, wie Fig. 292 (nach einer Photographie)



Fig. 292.

zeigt, alle Aestchen von den Stämmen, an welchen sie sitzen, abfallen und sichtlich kleiner werden. Die Löslichkeit nimmt also mit sinkender Temperatur zuerst ab, dann wieder zu. Möglicherweise steht dies mit der Bildung einer zweiten physikalisch isomeren Modifikation des Salmiaks im Zusammenhang.

Bedeckt man einen Tropfen warm gesättigter Lösung von salpeter-

saurem Ammoniak auf einem Objektträger mit Uhrglas und lässt von der Seite her etwas geschmolzenes salpetersaures Ammoniak zufließen, so kann man beim Abkühlen gut isolirte Skelette der einaxigen Modifikation des Salzes erhalten. Dieselben wachsen zunächst ungestört weiter, bis die Umwandlungstemperatur in die rhombische Modifikation erreicht ist, dann lösen sie sich theilweise wieder auf und erst die nun bald auftretende rhombische Modifikation vermag in der Lösung weiter zu wachsen.

Eine Flüssigkeit, in welcher ein Krystall weiterwachsen kann, wurde als übersättigte Lösung der betreffenden festen Substanz bezeichnet, eine solche, in welcher sie sich weiter auflöst, als untersättigte. Die Gebiete der Uebersättigung und Untersättigung werden geschieden durch den Sättigungszustand, bei welchem ein Stückchen der eingebrachten Substanz weder größer noch kleiner wird. Ist eine Lösung nicht ganz gesättigt, so kann sie in den meisten Fällen auf den Sättigungspunkt gebracht werden, indem man die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, dem Sättigungspunkt, erniedrigt. Bringt man in eine heiße erkaltende Lösung ein Kryställchen der betreffenden Substanz, so löst es sich auf, so lange die Sättigungstemperatur noch nicht erreicht ist, indess bei fortschreitender Abkühlung wird die Lösungsgeschwindigkeit immer geringer, bis sie bei Eintritt des Sättigungspunktes den Werth Null erreicht. Sinkt dann die Temperatur noch weiter, so beginnt der Krystall mit immer steigender Geschwindigkeit zu wachsen, indem nunmehr die Lösung in Bezug auf ihn übersättigt wird. Wird nicht von Anfang an ein Krystall in die Lösung eingebracht, so kann der Sättigungspunkt überschritten werden, ohne dass eine Substanzabscheidung stattfindet, und erst bei hinreichend weit getriebener Uebersättigung findet schließlich spontane Krystallisation statt.

Zunächst gelten diese Bemerkungen nur für krystallisirte feste Körper. Sicher existirt auch ein Sättigungspunkt für die Tröpfchenabscheidung bei amorphen Körpern, solange die Tröpfchen wirklich flüssig sind. Werden die Tröpfchen größer, so ist die Lösung übersättigt, werden sie kleiner, so ist sie untersättigt. Wie aber verhält es sich, wenn die Tröpfchen festen Aggregatzustand annehmen, wenn sich Spuren von Verschiebungselasticität zeigen, so dass den früher gegebenen Definitionen entsprechend das Tröpfchen nunmehr als amorpher fester Körper zu bezeichnen ist?

Es wurde bereits erwähnt, dass amorphe feste Körper nicht die Eigenschaft besitzen, zu wachsen wie Krystalle, dass sie sich höchstens auflösen können. Hier muss offenbar die Definition etwas geändert werden. Wohl lösen sich die amorphen Körperchen in untersättigter Lösung auf, in übersättigter dagegen vermögen sie nicht zu wachsen, und Sättigungspunkt der Lösung eines amorphen Körpers muss also hier der-

jenige Punkt genannt werden, bei welchem die Lösung beginnt, sich gegen die feste Substanz indifferent zu verhalten.

Ob ein solcher Punkt existirt und ob er wirklich zusammenfällt mit dem Eintritt der Verschiebungselasticität, ist nicht näher untersucht. Zu beachten ist auch, dass das Größer- und Kleinerwerden von Tröpfchen nicht unmittelbar zu vergleichen ist dem Wachsen und Abnehmen von Krystallen, da es mit Aenderung der Zusammensetzung verbunden ist.

Auch bei krystallisirten Körpern ist noch ein Zweifel bezüglich des Sättigungszustandes möglich, ob nämlich ein wirklicher Sättigungspunkt existirt oder ein mehr oder minder großes Sättigungsgebiet, innerhalb dessen die Flüssigkeit sich gegen den festen Körper durchaus indifferent zeigt.

Thatsächlich sind die gesättigten Lösungen, die man sich bereitet durch Auflösen von Krystallen und durch Krystallisirenlassen einer übersättigten Lösung, in der Regel nicht identisch, sondern die auf letzterem Wege hergestellte besitzt höhere Concentration.

Möller (1862) bemerkt hierüber: »Wird die Löslichkeit in einem offenen Gefäß bestimmt, so erhält man falsche Resultate, da die Lösung Wasser verliert oder aufnimmt, je nach der Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes. Um eine gesättigte Lösung herzustellen, löst man in einem Glase Salz auf und lässt in einem zweiten eine heiß gesättigte Lösung abkühlen. Die Sättigung ist erreicht, sobald die Concentration in beiden Gläsern übereinstimmt. .... Nach meinen Erfahrungen ist der Sättigungspunkt nach drei Stunden, selbst bei gepulvertem Salz und wiederholtem Umschütteln, niemals eingetreten.«

Auch nach dem, was früher bezüglich des Verhaltens von Trichiten gesagt wurde, erscheint die Existenz eines Sättigungspunktes zweifelhaft. Wir haben z. B. gesehen, dass trichitenförmig ausgebildete Krystalle von zweifach äpfelsaurem Ammoniak oder Mannit in einer Lösung, in der große Krystalle lebhaft weiterwuchsen, sich ganz träge verhielten, ja sogar von den großen Krystallen umwachsen wurden. Aehnliches war auch der Fall sowohl beim Wachsen, wie beim Auflösen von Bromblei. Diese Versuche zeigen indess zunächst nur, dass die Wachsthums- respektive Lösungsgeschwindigkeit (nicht die Löslichkeit) der Trichiten eine andere ist, wie die der großen Krystalle.

Durch eingehende Versuche kommt V. Meyer (1875) zu dem Resultate, dass das Sättigungsgebiet sich stets auf einen Punkt reducirt und dass alle widersprechenden Angaben darauf zurückzuführen sind, dass in der Nähe wachsender oder sich lösender Krystalle die Concentration eine etwas andere ist als fern davon.

Wird die Lösung während der Bereitung hinreichend lebhaft geschüttelt, so dass derartige Concentrationsdifferenzen unmöglich werden,

so ist die Menge der in Lösung gehenden Substanz durchaus die gleiche, wie auch die Lösung bereitet werden mag.

Im Gegensatz hierzu kam Lecoq de Boisbaudran durch seine Versuche zu der Anschauung, dass die Krystallflächen verschiedene »Trägheit« besitzen.

Würde man eine Lösung, in welcher ein Krystall wächst, welche also übersättigt ist, successive verdünnen, so würde man schließlich an einen Punkt kommen, bei welchem die Wachsthumsgeschwindigkeit des Krystalls gleich Null wird. Würde man ebenso eine sehr verdünnte Lösung, in welcher sich ein in Auflösung begriffener Krystall befindet, etwa durch Zufügen übersättigter Lösung immer concentrirter machen, so würde man schließlich analog einen Punkt erreichen, bei welchem die Lösungsgeschwindigkeit ebenfalls gleich Null wird. Nach Lecoq de Boisbaudran sind diese beiden Punkte nicht identisch, man wird vielmehr, nachdem der erstere erreicht ist, die Lösung noch wesentlich concentrirter machen können, ehe der Krystall reagirt, d. h. zu wachsen beginnt; der Krystall verhält sich innerhalb des Intervalls zwischen den beiden Sättigungspunkten durchaus indifferent gegen Concentrationsänderungen, er ist träge und die Trägheit (das Intervall der Sättigungspunkte) ist beim gleichen Krystall für jede Wachsthums- oder Lösungsrichtung eine andere.

Nach den sorgfältigen Untersuchungen, die Klocke (1878) in dieser Richtung ausgeführt hat, sind indess diese Resultate von Lecoq de Boisbaudran unrichtig. Die Krystalle reagiren auf die geringste Erhöhung oder Erniedrigung der Concentration über den Sättigungspunkt, selbst wenn die Lösungsgeschwindigkeit eine so verschiedene ist, wie auf den Oktaeder- und Würfelflächen des Alauns.

Ein Versuch, durch welchen Lecoq de Boisbaudran seine Theorie stützen zu können glaubte, ist folgender. Ein Kubooktaeder von Thonerdealaun wurde in gesättigte Lösung eingelegt, die mit etwas Ammoniak versetzt war und täglich etwas wenig übersättigte Lösung zugefügt, um den Krystall zum Wachsen zu bringen. Wie schon früher erwähnt, ändert sich unter diesen Umständen der Habitus des Alaunkrystalls derart, dass schließlich ein Würfel entsteht, d. h. die Würfelflächen werden immer größer, die Oktaederflächen kleiner, die Wachsthumsgeschwindigkeit senkrecht zu letzteren ist also die größere. Indem nun Lecoq de Boisbaudran die relativen Wachsthumsgeschwindigkeiten durch Messung der Dickenzunahme zu bestimmen suchte, fand sich, dass auf den Würfelflächen überhaupt keine Ablagerung stattfand, so lange die Oktaederflächen noch nicht verschwunden waren, dass alles zur Ausscheidung gelangende Material sich auf den Oktaederflächen ansetzte. Thatsächlich hätte man also hier einen Fall von Trägheit der Krystallflächen, insofern

senkrecht zu den Würfelflächen in einer unzweifelhaft übersättigten Lösung kein Wachsthum stattfindet.

Bereits Pfaundler hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass die einfache Dickenmessung nicht ausreichend ist, um zu beweisen, dass kein Wachsthum auf den Würfelflächen stattgefunden habe und Klocke wies direkt durch mikroskopische Beobachtung nach, dass, sobald ein Stoffansatz auf den Oktaederflächen stattfindet, sich ein solcher auch auf den Würfelflächen zeigt. Er schreibt hierüber:

»Ich stellte den Versuch wiederholt mit einigen 2—3 mm großen, ganz durchsichtigen Krystallen von Ammoniak-Thonerde-Alaun an, die in einer (filtrirten) mit Ammoniak versetzten Lösung in einem Uhrglase lagen und bei schwacher Vergrößerung mit dem Mikroskop beobachtet wurden. Ich ertheilte der gesättigten Lösung eine minimale Verdünnung, so dass der eingelegte Krystall eben noch angeätzt wurde. Begann nun durch die Verdunstung der Lösung deren Uebersättigung und damit das Wachsen des Krystalls, so zeigte das beginnende Ausheilen der Aetzfiguren äußerst scharf den Anfang der Substanzabscheidung auf den Oktaederflächen an; von diesem Augenblick an erschienen auch die Fortwachsungen auf den Hexaederflächen. . . . Stellt man gerade eine Kante von Würfel und Oktaeder ein, so sieht man sehr schön, wie die dort gebildeten Fortwachsungen sich regelmäßig, sowohl in die Hexaeder- als auch in die Oktaederflächen hinein erstrecken und sich nach beiden Richtungen vergrößern.«

Ein zweiter Versuch, den Lecoq de Boisbaudran als Beleg seiner Ansichten betrachtete, ist folgender. Es wurde ein Krystall von Chromalaun in eine Lösung von Thonerdealaun eingelegt, von welcher er nur äußerst wenig angegriffen wurde. Dabei zeigte sich, dass die Würfelflächen corrodirt wurden, während die Oktaederflächen völlig glatt und glänzend blieben. Lecoq de Boisbaudran deutete dies nun dahin, dass die Oktaederflächen überhaupt nicht angegriffen worden seien, Klocke (1878) dagegen weist nach, dass die Abwesenheit von Rauhigkeiten (Aetzfiguren) noch kein Beweis für mangelnde Auflösung ist und dass die mikroskopische Untersuchung auch die gleichzeitige Aetzung von Würfel- und Oktaederflächen erkennen lässt.

Hiernach kann wohl die Ansicht von der Trägheit der Krystallflächen als widerlegt gelten.

11. Uebersättigte Lösungen.

Manche Lösungen, welche man schlechthin »übersättigte« nennt, um damit anzudeuten, dass sie weit über den Sättigungspunkt überkühlt sind und deshalb ein sehr großes Bestreben haben sollten, spontan zu

krystallisiren, verhalten sich so, als ob sie an der Krystallisation durch irgend einen unerklärlichen Umstand gehindert wären.

Das Geheimnisvolle dieser hochgradigen Uebersättigung verschwindet vollständig, wenn man annimmt, dass sie thatsächlich gar nicht vorhanden ist, dass vielmehr mit sinkender Temperatur partielle chemische Umsetzungen in der Flüssigkeit eintreten, welche nicht ausreichen, zu bewirken, dass bei tieferen Temperaturen die Lösung untersättigt wird und eingebrachte Krystalle sich auflösen, wie z. B. bei den oben erwähnten Fällen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak (pag. 615), wohl aber verhindern, dass der Grad der Sättigung mit sinkender Temperatur in dem Maße steigt, wie man es von analogen Fällen her gewohnt ist. Es wäre z. B. denkbar, dass diese Umsetzungen derart verlaufen, dass die Lösungen bei jeder Temperatur gerade gesättigt bleiben, oder dass sie durch ein großes Temperaturintervall hindurch nur wenig übersättigt sind und bei noch tieferen Temperaturen untersättigt werden u. s. w. Es ist mit anderen Worten zu berücksichtigen, dass die Concentration, d. h. die in 100 Theilen des Lösungsmittels zur Auflösung gebrachte Menge Substanz durchaus keinen Schluss erlaubt auf den Sättigungszustand, weil durch innere Umsetzungen in der Flüssigkeit die hergestellte Lösung sich ganz oder theilweise in die Lösung eines andern Körpers verwandeln kann oder gar in ein Gemenge mehrerer solcher Lösungen.

Es bleibt abzuwarten, ob nähere Untersuchungen diese Annahme bestätigen. Jedenfalls muss vorläufig die Möglichkeit einer derartigen Erklärung berücksichtigt werden.

Auch die Krystallisationsgeschwindigkeit einer »übersättigten« Lösung wächst wohl aus gleichem Grunde im Allgemeinen keineswegs gleichmäßig mit sinkender Temperatur, sondern erreicht im Gegentheil gewöhnlich bald ein Maximum, nimmt dann ab und wird schließlich geradezu gleich Null. Die Lösung kann dann beliebig lange stehen, man kann sie auch ganz innig mit der festen Substanz mischen, ohne dass Krystallisation eintritt. Soll letztere zu Stande kommen, so ist es nöthig, zu erwärmen. Je mehr man erwärmt, um so rascher wachsen dann die Krystalle, bis wieder die Temperatur der maximalen Wachsthumsgeschwindigkeit erreicht ist und von hier an wird die Geschwindigkeit wieder geringer, bis sie bei Erreichung des Sättigungspunktes zum zweiten Male gleich Null wird. (O. L. 1881.)

Derartige stark überkühlte Lösungen, wie sie namentlich von organischen Körpern, z. B. Phtalophenon, erhalten werden, haben freilich einen Aggregatzustand, der als sehr zähflüssig, pechartig oder geradezu fest bezeichnet werden muss. Sie gehen ganz continuirlich aus dem flüssigen Zustande, alle Uebergänge durchlaufend, in den festen über.

Bei übersättigten Lösungen von Glaubersalz und essigsaurem Natron tritt nach Gernez (1878) selbst nach beliebig langem Aufbewahren, wenn sie vor Zutritt der Luft geschützt waren, keine Krystallisation ein. Schiff (1858) vermochte auch nicht durch Aenderung des Druckes oder Wasserentziehung die Uebersättigung aufzuheben.

Eine ausführliche historische Uebersicht über die Untersuchungen bei übersättigten Lösungen und eingehende Darlegung seiner eigenen Versuche giebt Gernez in den Ann. de l'éc. norm. III, 167 und VI, 1, 1878. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf wässrige Salzlösungen, von welchen viele hochgradige Uebersättigung zulassen. Manche lassen sich zu harzartigen Massen abdampfen.

Auch Aethyl- und Methylalkohol vermögen (nach Gernez) mit verschiedenen Salzen übersättigte Lösungen zu bilden, z. B. mit Acetaten von *Cd*, *Mg*, *Pb*, *Na*, *Zn*, Kaliumbiacetat, den Nitraten von *Cd*, *Ca*, *Co*, *Cu*, *Fe*, *Li*, *Mg*, *Mn*, *Ni*, Chlorcalcium und Chlorcadmium.

Besonders interessante übersättigte Lösungen bildet das Glycerin z. B. mit dem Acetat von *Cd*, *Mg*, *Pb*, *Na*, Kaliumbiacetat, Kaliumarseniat, Nitrat von *Ca*, *Fe*, *Mg*, *Zn*, Natriumcarbonat, Chlorcalcium, -Kobalt, -Mangan, Natriumchromat, Natriumhyposulfit, Mannit, Sulfat von *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Mn*, *Ni*, *Na*, *Zn*; Alaun von NH_4, *Cr*, *K*, *Tl*. Einige dieser Lösungen besitzen fast gleichen Brechungsexponenten wie die sich ausscheidenden Krystalle, so dass man letztere oft nur mit Mühe oder gar nicht erkennen kann*).

Die organische Chemie liefert eine Unmasse von Beispielen übersättigter Lösungen. Es würde zu weit führen, hier näher darauf einzugehen.

Zusatz von Gummi, Dextrin u. s. w. ist nach Gernez ohne Einfluss auf die Bildung übersättigter Lösungen, doch dürfte bei sehr stark concentrirten Lösungen ein solcher doch zu beobachten sein, ebenso wie auch harzige Zusätze zu Lösungen organischer Körper die Uebersättigung insbesondere bei rascher Kühlung begünstigen.

Pickering (1883) beobachtete, was übrigens längst bekannt ist, dass in einer übersättigten Kupfervitriollösung, in welcher sich bereits an einer Stelle Krystalle abgesetzt haben, durch Hin- und Herbewegen eines Glasstabes, an den sich ebenfalls schon Krystalle angesetzt haben, die Bildung von zahlreichen, sehr kleinen Krystallen stattfindet, indem offenbar kleine Krystalltheilchen von dem Glasstabe sich loslösen und zu Kernen der neuen Krystalle werden.

Aehnliches hat man sehr oft bei mikroskopischen Beobachtungen

*) Bei mikroskopischen Versuchen ereignet sich letzteres nicht selten. In den meisten Fällen aber kann man bei Anwendung von polarisirtem Licht die Anwesenheit und die Form der Krystalle sofort ermitteln.

über Krystallbildung zu sehen Gelegenheit, wenn man, um die Krystalle zum Rollen zu bringen, das Deckglas hin- und herschiebt. In gleicher Weise erklärt sich die bereits von Berzelius beobachtete und von Waller (1864) näher untersuchte Erscheinung, dass wenn eine übersättigte Lösung in dünner Schicht auf einer reinen Glasplatte aufgebracht wird und man nun mittelst eines Stiftes Schriftzüge oder Zeichnungen auf dem Glase beschreibt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Bild dieser Schriftzüge in kleinen schwimmenden Krystallen entsteht und auch die Krystallisation der Lösung von denselben aus ihren Ausgang nimmt. Berzelius beobachtete das Phänomen bei doppeltphosphorsaurem Magnesia-Ammoniak, Waller bei Platinchlorid gemischt mit Salpeter, und Weinsteinsäure mit kaustischem Kali.

Dass stark übersättigte Lösungen häufig als Gemenge von zwei oder mehr Lösungen zu betrachten sind, also verschiedenartige Substanzen ausscheiden können, wobei dann jede Krystallisation von einer Umwandlung der Lösung begleitet ist, zeigen z. B. die Untersuchungen von Gernez bei Boraxlösungen. Gernez (1874) fand, dass aus nur wenig übersättigten Lösungen beim Einwerfen eines Stückchens der Substanz sich die gewöhnlichen wasserreichen prismatischen Krystalle abschieden, bei größerer Concentration dagegen Krystalle von oktaedrischem Borax mit nur der Hälfte des Krystallwassers.

Bei Schwefel hat wohl Pasteur (1848) zuerst nachgewiesen, dass aus derselben Lösung sowohl rhombische, wie monosymmetrische Krystalle entstehen können. Später machten Debray (1858), Royer (18[illegible]) und Leschamps d'Avallon (1864) ähnliche Beobachtungen. Besonders eingehend hat sich Gernez (1874 und 1876) mit diesem Gegenstand befaßt. Er zeigt, dass in derselben übersättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Toluol oktaedrischer oder prismatischer Schwefel erhalten wird, je nachdem man einen Krystall der einen oder andern Modifikation in die Lösung einbringt, ja dass auch beide Modifikationen nahe neben einander wachsen können.

Es mag noch besonders darauf hingewiesen werden, dass wenn überhaupt Lösung mit einer chemischen Umsetzung der Flüssigkeit verbunden ist, diese nicht so aufzufassen ist, dass stets die gesammte in einem Gefäß enthaltene Lösung sich nach und nach umwandelt, sondern dass diese Umwandlung meist nur stattfindet in der Nähe des sich auflösenden Körpers, im Hofe desselben. Dicht an der Oberfläche eines sich chemisch lösenden Krystalls ist die Lösung noch physikalische Lösung des Körpers, mit der Zeit aber, also in gleichem Maße wie sie sich durch Diffusion von der Oberfläche entfernt und der Grenze des Hofes nähert, tritt Umwandlung ein und sobald sie außerhalb des Hofes gelangt, ist die Umwandlung beendet oder richtiger, diejenige Fläche, längs

welcher die Umwandlung beendet ist, bildet die Grenze des Hofes der chemischen Lösung. Dieselbe ist je nach der Umwandlungsgeschwindigkeit der Lösung und der Diffusionsgeschwindigkeit verschieden groß, jedenfalls aber wohl stets größer als die Grenzfläche des Hofes der physikalischen Lösung, d. h. der geometrische Ort derjenigen Punkte, an welchen die Concentration der Lösung merklich dieselbe ist, wie an Punkten sehr fern vom Krystall.

Ganz analog wie von physikalischer und chemischer Lösung eines Krystalls, kann man auch von physikalischem oder chemischem Wachsthum desselben sprechen. Enthält z. B. eine Lösung ein Gemenge der beiden Modifikationen eines dimorphen Körpers, so wird dadurch, dass eine derselben auskrystallisirt, im Hofe der Krystalle in Folge des Sinkens der Concentration das chemische Gleichgewicht gestört, indess stellt es sich ganz von selbst wieder her und damit auch wieder der frühere Zustand der Uebersättigung, wodurch der Krystall abermals zum Weiterwachsen veranlasst wird u. s. w.

Bereits oben wurde erwähnt, dass sich um die Krystalle von Kobaltchlorür-Salmiak (Taf. V*a*) röthliche Höfe bilden. Weil daselbst die Flüssigkeit weniger concentrirt ist, und das Rothwerden der Flüssigkeit sich durch die Bildung des wasserhaltigen Salzes erklärt, so ist zu schließen, dass dieses mit abnehmender Concentration vorherrschend wird, wodurch dann die Lösung in Bezug darauf übersättigt wird und so das Wachsthum der Krystalle überhaupt erst ermöglicht. Prachtvolle Hofbildungen, welche wohl auf ähnlicher Ursache beruhen, beobachtete ich bei zwei Saffraninen, welche ich auf Veranlassung von Herrn Nietzki in Basel (1886) auf Identität prüfte*). Die sich ausscheidenden Krystalle waren mehr oder minder lange braune Nadeln, die Lösung selbst war tief violettroth. Um jeden Krystall bildet sich nun aber ein fast farbloser, oft sehr weit ausgedehnter Hof, der sehr scharf aus der dunkelgefärbten Bildfläche hervortrat. Aehnliches zeigte sich auch beim Krystallisiren zweier Proben von Bromanilsäure, welche ich auf Wunsch von Herrn Hantzsch in Zürich auf Identität prüfte.

Prachtvolle Hofbildung hatte ich ferner schon bei einem Präparate gefunden, welches ich Herrn N. O. Witt in Berlin verdanke, dem salzsauren Chrysoidin. Wurden die tetragonalen Krystalle unter Erwärmen in Wasser gelöst, so erhielt man unter günstigen Umständen wieder Krystalle der gleichen Art, welche wegen ihrer Kleinheit durchsichtig waren und zwar dunkelroth.

Während sich die Krystalle aus der erkaltenden wässrigen Lösung ausschieden, bildete sich um sie ein immer deutlicher werdender Hof,

*) Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 1886, XIX, 3164.

welcher schließlich fast farblos wurde, während die dunkle Lösung ringsherum zu einem dichten Filz äußerst feiner Nadeln der stabilen Modifikation erstarrte. Schließlich verließ das Wasser den Hof um die Krystalle ganz und gar, so dass sie sich nun in einem Hohlraum befanden, obschon kein Wasser verdunsten konnte. Diese auf den ersten Blick sehr merkwürdige Erscheinung war offenbar bedingt durch die Contraktion der Flüssigkeit während der Abkühlung, wobei die vorhandene Wassermenge nur noch genügte, die Poren der filzartigen Masse auszufüllen, und daher in Folge der Capillarattraktion genöthigt war, sich aus den freien Höfen zurückzuziehen. In der That füllten sich die letzteren wieder völlig aus, als das Präparat schwach erwärmt wurde. Nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen waren die beschriebenen tetragonalen Krystalle gänzlich verschwunden und die ganze Masse in die nadelförmige Modifikation umgewandelt. (O. L. 1881 und 1885.)

Auch eine Beobachtung bei Styphninsäure wäre noch hier beizufügen. Aus der heißen Lösung in Benzol krystallisiren lange, intensiv gelbe Nadeln, welche allmählich durch die hexagonalen Krystalle der reinen Styphninsäure aufgezehrt werden. Nach der stark gelben Farbe der Flüssigkeit und dem farblosen Hofe um die hexagonalen Krystalle ist zu vermuthen, dass in Lösung nicht die Substanz der letzteren, sondern die der gelben Nadeln vorhanden ist, welche ihrem ganzen Verhalten nach als eine Verbindung der reinen Substanz mit Benzol erscheint. (O. L. 1881.)

Von der Umwandlungsgeschwindigkeit einer Lösung hängt zum Theil auch die Geschwindigkeit des chemischen Krystallwachsthums ab, denn wenn die Substanz, aus welcher sich der Krystall zusammensetzt, sich erst im Hof desselben in Folge der dort herrschenden geringeren Concentration neu bilden kann, so wird das Wachsthum um so langsamer von statten gehen, je geringer die Umwandlungsgeschwindigkeit, und durch fremde Zusätze z. B. Verdickungsmittel, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit herabdrücken, wird es möglich sein, auch in Lösungen, welche außerordentlich hohen Gehalt an umwandlungsfähiger Substanz besitzen, in sogenannten stark übersättigten Lösungen, die Wachsthumsgeschwindigkeit der Krystalle auf ein Minimum zu reduciren. Auch die eigene Viskosität, durch welche solche Lösungen ausgezeichnet sind, ist zuweilen, wenn auch nicht immer, Veranlassung geringer Wachsthumsgeschwindigkeit*). Sie ist es namentlich dann nicht, wenn das Wachsthum der Krystalle nicht erst eine Umwandlung der Lösung voraussetzt,

*) Einigen Einfluss besitzt jedenfalls auch die bei der Krystallisation frei werdende Wärme, welche in zähen Flüssigkeiten langsamer fortgeführt wird, als in leichtflüssigen.

sondern wenn diese eine wahre (physikalische) Lösung der sich ausscheidenden Substanz ist.

v. Hauer bemerkt über die Geschwindigkeit des Wachsthums:

»Dass »schnelles« und »langsames« Wachsen von Krystallen eine spezifische Eigenschaft ihres Stoffes ist, ergiebt sich daraus, weil nicht der Grad ihrer Löslichkeit hierfür entscheidend erscheint, in welchem Falle einfach die reichlichere oder mindere Zufuhr von Material für die Vergrößerung des Krystalles bei Verdunstung des Lösungsmittels in gegebener Zeit das Phänomen erklären würde. Traubensaures Kali und Natron haben nahe gleiche Löslichkeit, sie bilden beide fast syrupdicke Lösungen, aber das letztere entwickelt sich nach seinem ersten Anschusse nur in Krystallen von der Dimension einiger Linien und erreicht in ebensoviel Jahren kaum die Größe, wie ersteres in Monaten. Gleichwohl ist es ohne Beschränkung der Zeit in sehr großen, prachtvoll ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Borsaures Natron ist im Vergleiche mit traubensaurem geradezu als eine sehr schwer lösliche Verbindung zu bezeichnen. Aber es erscheint im ersten Anschusse in viel größeren Krystallen, wie letzteres und überholt es bei Weitem im Wachsthum im Laufe der freiwilligen Verdunstung beider Lösungen.

»Bei Beurtheilung der Größe der Krystalle besteht das Relative daher nicht bloß in den Dimensionen, welche Krystalle verschiedener Substanzen überhaupt erreichen können, sondern auch in dem Verhältnis des Volums derselben zu jenem nach ihrem ersten Anschuss, welches sie in einer gewissen Zeit erlangen. Und aus der absoluten Größe eines Krystalls ist sonach gar kein Schluss auf die Dauer seiner Bildung möglich.«

Rüdorff (1885) bemerkt:

»Es mag aber noch erwähnt werden, dass es bei einigen Salzen, welche sich in beträchtlicher Menge in Wasser lösen und deren Lösung eine merklich dickflüssige Beschaffenheit zeigt, sehr schwer hält, eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung zu erhalten. Bei einigen dieser Lösungen scheidet sich der Ueberschuss des gelösten Salzes selbst bei Berührung mit festem Salz und starkem Schütteln nur sehr langsam, bisweilen selbst bei zwölfstündigem Stehenlassen nicht völlig aus.«

Dass man die Wachsthumsgeschwindigkeit von Krystallen in vielen Fällen durch Zusatz eines Verdickungsmittels zur Lösung bedeutend herabmindern kann, ist bekannt und von Vogelsang, Behrens u. a., insbesondere bei noch später zu besprechenden Versuchen über die Krystallisation von Schwefel, bemerkt worden. Hierher gehört auch folgende von mir selbst gemachte Beobachtung.

Bringt man auf eine Glasplatte eine dünne Schicht mit Gummi versetzter Lösung von Natronsalpeter und dampft rasch ein, so findet keine

Krystallisation statt, man erhält eine glashelle amorphe Masse. Haucht man nun diese an, so dass sie aufweicht, so trübt sie sich alsbald in Folge der Ausscheidung von unzähligen unter dem Mikroskop erkennbaren kleinen Kryställchen von Natronsalpeter. Analoges gilt von vielen anderen Salzen. (O. L. 1877.)

Ebenso verhalten sich viele organische Substanzen beim Zusatz harzartiger Stoffe und Schlacken beim Zusatz glasartiger Materien. Ob in diesen Fällen die Verminderung der Wachsthumsgeschwindigkeit der Krystalle auf eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung oder nur auf Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist, oder vielleicht auf ganz andere Umstände, ist bis jetzt nicht entschieden. Das Faktum erscheint nichtsdestoweniger sehr bemerkenswerth.

Ebenso wie auf die Wachsthumsgeschwindigkeit ist die Viskosität der Lösung auch auf die Lösungsgeschwindigkeit von Einfluss, doch ist hierüber noch weniger bekannt, als in Bezug auf die erstere Wirkung.

Einige Versuche darüber, in wie weit die Lösungsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, sind von G. Lunge (1877) ausgeführt worden. Eiserne Nägel beispielsweise, welche in verdünnter Salzsäure sich rasch (in 10 Stunden) auflösten, wurden nur sehr langsam (in 14 Tagen) angegriffen, wenn die Salzsäure Glycerin enthielt. In reiner verdünnter Salzsäure wurde ein mit Ultramarin blau gefärbtes Stück Papier in 30 Sekunden gebleicht; in Salzsäure, welche statt mit Wasser mit Glycerin vermischt war, war hierzu die achtfache Zeit nöthig.

Vergleicht man die Wachsthumsgeschwindigkeit eines Krystalls in Lösung mit der in fester Masse, so erweist sie sich bald größer, bald kleiner.

Aus der Lösung von Acetanilid in Anilin z. B. kann man bei vorsichtiger Behandlung, d. h. richtiger Regulirung der Temperatur, große Krystallbüschel der labilen Form erhalten, in deren Strahlen man ganz langsam und deutlich die stabile Form fortschreiten sehen kann. Kommt ein stabiler Krystall in die Nähe eines labilen, so wächst er in diesem weit rascher fort als in der Lösung. (O. L. 1885.)

Anders verhält sich Chinondihydroparadicarbonsäureester. Wurde die Lösung in Anilin stark erhitzt und durch rasche Abkühlung in übersättigten Zustand übergeführt, so erschienen zunächst grüne und farblose asymmetrische Krystalle von fast gleicher Form, einem schiefen Parallelepiped gleichend, die grünen indess etwas weniger schief als die farblosen und nach diesen die gewöhnlichen grünen rhombischen Prismen. Wuchs ein rhombischer Krystall bis in die Nähe eines grünen oder farblosen asymmetrischen, so löste sich dieser vor ihm auf und zwar ein farbloser beträchtlich rascher als ein grüner.

Weit leichter und in relativ größerer Menge als aus reinen Lösungen entstanden die asymmetrischen Krystalle aus solchen, die mit Colophonium verdickt worden waren. Auch aus der Lösung in geschmolzenem Colophonium waren alle drei Modifikationen zu erhalten und zwar bei rascher Abkühlung vorzugsweise die farblose asymmetrische, bei langsamer die grüne. Später erschienen die rhombischen Krystalle, und wurde die Masse dann gelinde erwärmt, so zehrten diese allmählich die übrigen auf.

Die farblosen Tafeln nun, welche in einer nicht allzu stark mit Colophonium versetzten Lösung in Anilin entstehen, wandeln sich nach einiger Zeit plötzlich von selbst in die grüne asymmetrische Form um. Zuweilen ergreift die Umwandlung nur einzelne Theile der Tafel und diese erscheint dann von parallelen grünen Lamellen durchzogen. Ist die Temperatur bereits allzu tief gesunken, so vermögen die grünen Lamellen nicht mehr in der festen Masse weiter zu wachsen, wohl aber in der Lösung.

Man sieht in solchem Falle bei länger fortgesetzter Beobachtung die grünen Lamellen die benachbarten Theile der farblosen Tafel unter Vermittelung des Lösungsmittels allmählich aufzehren, so dass rings um die Enden der grünen Lamellen sich Einbuchtungen bilden, wie Fig. 293 zeigt, wobei die früheren Conturen des Krystalles punktirt angegeben sind. Erwärmt man bis in die Nähe der Umwandlungstemperatur, so erfolgt die Umwandlung wieder durch die feste Masse hindurch. (O. L. 1885.)



Fig. 293.

Eine Lösung, welche theilweise in die Lösung eines andern Stoffes übergegangen ist, kann, wie bereits bemerkt, unter günstigen Umständen zugleich bezüglich beider Substanzen übersättigt sein. Wenn nun die Aufhebung der Uebersättigung nicht durch Einbringen eines Stückchens der einen oder anderen Substanz, sondern spontan erfolgt, welche der beiden Substanzen kommt dann zur Ausscheidung?

Dies hängt ganz vom Zufall ab. So bemerkt schon v. Hauer:

»Der »Zufall« macht sich auch darin geltend, dass in einem gegebenen Falle Krystalle aus einer Lösung sich absetzen, die eine andere chemische Zusammensetzung haben, wie die gewöhnlich daraus resultirenden. Vorwiegend bezieht sich dies auf die Entstehung von bis dahin unbekannt gebliebenen Hydraten der betreffenden Verbindungen, die selbstverständlich auch eine andere Krystallform besitzen.«

Bei Entstehung eines physikalischen oder chemischen Niederschlags einer Substanz mit zwei physikalisch isomeren Modifikationen könnte

man erwarten, dass sich stets diejenige Modifikation ausbilden werde, welche bei der herrschenden Temperatur oder überhaupt die stabile ist. Dies ist indess im Allgemeinen nicht der Fall, im Gegentheil entstehen weit häufiger zuerst Niederschläge der labilen Modifikation, gerade als ob die Lösung im Momente der Entstehung an der betreffenden Stelle eine höhere Temperatur gehabt hätte und dann rasch abgekühlt worden wäre. Dieser labile Niederschlag bleibt so lange bestehen, bis da und dort sich stabile Kryställchen bilden, welche dann mehr oder minder rasch schließlich den ganzen labilen Niederschlag aufzehren. Einige Beispiele sind:

1) Kohlensaurer Kalk. — Bei Versuchen, Aragonit künstlich herzustellen, gelangte G. Rose (1837) zu folgenden Resultaten:

»Es giebt eine ganz einfache Methode, ganz reinen Aragonit zu erhalten, die ich zufällig erst versuchte, nachdem ich die andern alle angestellt hatte, und die darin besteht, nicht sowohl, wie ich früher gethan hatte, die heiße Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in die heiße Chlorcalciumauflösung, sondern umgekehrt die letztere in die erstere zu tragen. Man erhält auf diese Weise einen überaus lockeren Niederschlag, der unter dem Mikroskope betrachtet, aus noch kleineren Krystallen besteht, wie der bei den früheren Fällungen erhaltene, aber sich durchaus frei von eingemengten Rhomboedern von Kalkspath zeigt. .... Lässt man ihn nach der Fällung unter der darüberstehenden Flüssigkeit (oder auch unter reinem Wasser) einige Zeit stehen, so ändert sich der Aragonit merkwürdigerweise nach und nach ganz in Kalkspath um. Acht Tage sind dazu schon ganz hinreichend. .... So leicht indessen diese Umwandlung des Aragonits und Kalkspaths vor sich geht, so geschieht sie doch nur, wenn der Aragonit frisch gefällt ist. Hat man ihn erst ausgetrocknet, so bleibt er ganz unverändert, wenn man ihn nur von Neuem mit Wasser oder kohlensaurem Ammoniak übergießt und Wochen lang damit stehen lässt. Ebenso veränderte sich auch natürlicher Aragonit, den ich zu einem feinen Pulver rieb und auf gleiche Weise behandelte, nicht im Mindesten.«

In einer späteren Abhandlung theilt G. Rose (1860) folgende Versuchsergebnisse mit: »Wenn man ein Gemenge von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali im Platintiegel über der Gaslampe erhitzt und in die Masse, nachdem sie vollkommen in Fluss gerathen ist, einige kleine Messerspitzen von geglühtem $Ca\,Cl_2$ hineinschüttet, so lösen sich dieselben darin ohne Aufbrausen vollständig auf. Wenn man die geschmolzene Masse erkalten lässt und ein Stück davon in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur thut, so löst es sich darin nach und nach bis auf einen pulverförmigen Rückstand von kohlensaurem Kalk auf. Untersucht man denselben unter dem Mikroskop bald nach

der theilweisen Auflösung der geschmolzenen Masse, so sieht man, dass derselbe aus lauter ganz kleinen Kügelchen besteht; nach einiger Zeit sind dieselben größer geworden und in 24 Stunden, und in anderen Fällen in noch viel kürzerer Zeit, in lauter schön krystallisirte, einzelne oder zu mehreren zusammengehäufte Rhomboeder umgewandelt; sie sind also nun Kalkspath geworden.

»Wenn man ein anderes Stück der geschmolzenen Masse in kochendes Wasser wirft, eine Zeit lang kocht und nun den Rückstand unter dem Mikroskop untersucht, so besteht derselbe aus kleinen Prismen von Aragonit, unter welchen sich in der Regel wohl einzelne Rhomboeder von Kalkspath befinden, aber keine Kugeln. Lässt man den Rückstand unter der Lösung oder, wenn man diese abgegossen hat, unter reinem Wasser stehen, so ändern sich die Prismen nach und nach in eine reihenförmige Zusammenhäufung von kleinen Rhomboedern um, und bilden nun ebenfalls Kalkspath. Diese Erscheinungen sind also in Uebereinstimmung mit denen, welche man erhält, wenn man die Auflösungen von Na_2CO_3 und $CaCl_2$ mit einander mischt und wie sie von dem Verfasser in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand*) beschrieben sind.

»Wenn man in das geschmolzene kohlensaure Kalinatron zerriebenen $CaCO_3$ bringt, so löst er sich ohne Brausen vollständig darin auf und man erhält dieselben Erscheinungen. Wenn man oxalsauren Kalk bei schwacher Rothgluth erhitzt, so ändert sich derselbe, nachdem das Wasser, welches er enthält entwichen ist, unter Erscheinen einer kleinen, blauen, schnell verlöschenden Flamme von Kohlenoxydgas in kohlensauren Kalk um. Unter dem Mikroskop untersucht, besteht derselbe aus ebensolchen kleinen Kügelchen, wie bei den vorigen Versuchen (wie auch der oxalsaure Kalk selbst) und er behält in diesem Fall auch dieses Ansehen, wenn man ihn in Wasser schüttet und damit stehen lässt und selbst damit kocht. Er verändert sich nicht in Kalkspath.

»Wenn man eine Auflösung von $CaCO_3$ in kohlensaurem Wasser in ein großes Becherglas gießt und in dem Zimmer bei der gewöhnlichen Temperatur ruhig stehen lässt, so bildet sich bei der nur allmählich und langsam stattfindenden Gasentwicklung, die 6 bis 8 Tage anhält, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Decke und am Boden ein schwacher Bodensatz von neutralem kohlensaurem Kalk.

»Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskop, so sieht man, dass sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnismäßig großen Hauptrhomboedern von Kalkspath besteht, oder mit größeren und kleineren Scheiben gemengt ist, die eine runde oder mehr noch

*) Pogg. Ann. 1837, **42**, 354.

einen welligen Rand und in dem Mittelpunkt eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboeder, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten.

»Der Bodensatz besteht nur aus ganz kleinen Kugeln, die sich in diesem Fall, ohne sich zu verändern, durch ein Filtrum von der Flüssigkeit trennen, und darauf trocknen lassen, so dass sie aufbewahrt werden können; er ist also Kreide.

»Gießt man die Auflösung des $CaCO_3$ in ein Becherglas und stellt dasselbe in den geheizten Stubenofen, so findet sogleich eine starke Gasentwicklung statt, die 6 bis 8 Stunden dauert und nun ebenfalls die Bildung einer Decke auf der Flüssigkeit und eines Bodensatzes zur Folge hat. Die Decke besteht aber nun vorzugsweise aus spießigen Krystallen von Aragonit, die oft stern- und büschelförmig zusammengruppirt sind und neben diesen aus sechsseitigen Tafeln (von Kalkspath), die mehr oder weniger regelmäßig ausgebildet, nicht selten aber sehr nett sind. In einigen Fällen sind auch einige Kalkspathrhomboeder darunter, doch ist dies in der Regel nicht der Fall.

»Der Bodensatz besteht aus nichts anderem, als aus den Hauptrhomboedern des Kalkspaths, die nicht so groß sind wie die, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Decke bilden, aber auch sehr gut ausgebildet sind. Aragonitprismen ober Kreidekugeln befinden sich darunter nicht.

»Wenn man eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Natron mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt und die entstandene milchige Flüssigkeit gleich darauf kocht, so erhält man nur Rhomboeder von Kalkspath ohne die geringste Menge von Aragonit; dagegen wenn man die Fällung von neutralem kohlensaurem Natron durch Chlorcalcium kocht, man nur Aragonit oder Aragonit mit nur geringen Mengen von Kalkspath erhält. . . . Es scheint also, dass sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk als Kalkspath nur dann abscheidet, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlensaurem Gase umgeben ist oder sich unter einer Entwicklung von kohlensaurem Gase abscheidet.

»Bezüglich der Temperatur der Bildung ergab sich:

»1) In kochendem Wasser bilden sich nur kleine Prismen von Aragonit mit sehr wenig Kalkspathrhomboedern.

»2) In Wasser von 70° C. waren die Aragonitprismen etwas größer, die Kalkspathrhomboeder aber noch seltener als bei 1.

»3) In Wasser von 70° erschienen die Rhomboeder schon vorherrschend; die Prismen waren offenbar in geringerer Menge enthalten, sie waren ferner gerade, aber kleiner als in 2, auch fanden sich schon einzelne Sterne mit einer kleinen Kugel in der Mitte, oder Blätter, die sich an Aragonitprismen angelegt hatten.

»4) In Wasser von 50° waren die Rhomboeder in noch größerer Menge vorhanden, die Aragonitprismen zwar in geringerer Menge, aber dicker und häufig gekrümmt, Sterne und Blätter von Kalkspath schon ziemlich häufig.

»5) In Wasser von 30° bildete sich gar kein Aragonit, es entstanden größtentheils Rhomboeder von bedeutenderer Größe, als bei den früheren Versuchen und außerdem Blätter und Scheiben, die öfter zusammengerollt waren. . . .

»Hiernach liegt also die Grenze der Aragonitbildung zwischen 50° und 30°.«

Frankenheim (1854) bemerkt zu den (ersten) Resultaten von G. Rose: »G. Rose hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die Krystalle sich um so leichter in Aragonitform bilden, je höher die Temperatur ist. Bei dem Salpeter fand ich die damit verwandte Erscheinung, dass der Uebergang der rhomboedrischen in die prismatische Art um so leichter von statten ging, je höher die Temperatur war, wonach also die prismatische Bildung um so mehr überwiegt, je höher die Temperatur ist, so lange diese die Uebergangstemperatur auch nicht erreicht hat. Ist dieses geschehen, dann freilich geht alles wiederum in die rhomboedrische Form über.«

Mit dieser Erklärung lässt sich nun gar nicht die spätere Beobachtung von G. Rose vereinigen, dass Aragonit in kaltem Wasser in Kalkspath übergehen soll. Da er diese Beobachtung nur bei seinem künstlichen Aragonit machen konnte, nicht auch bei gepulvertem natürlichen, so war ersterer vermuthlich überhaupt nicht Aragonit.

Credner (1870) stellte Lösungen von kohlensaurem Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser dar und ließ nun unter verschiedenen Bedingungen krystallisiren. Aus vollkommen reiner und gesättigter Lösung schied sich bei gewöhnlicher Temperatur der kohlensaure Kalk in Grundrhomboedern ab, bei zunehmender Verdünnung jedoch in den prismatischen Formen des Aragonits.

2) Quecksilberjodid. — Der Niederschlag von Quecksilberchloridlösung mit Jodkaliumlösung ist zunächst gelb, wird aber sehr rasch roth. Werden die beiden Flüssigkeiten im heißen Zustande zusammengebracht, so ist der Niederschlag sofort roth. Gießt man die Lösung des Jodids in Alkohol (farblos) in Wasser, so ist der entstehende Niederschlag zunächst ebenfalls gelb und wird alsbald roth. (Selmi 1855, und Schiff 1859.)

Gießt man nach Carey Lea eine Lösung von Jodquecksilber in kochendem Wasser in kaltes Wasser, so scheidet sich das Jodid als gelbes Pulver ab und wird erst nach einigen Stunden roth, gießt man aber die Lösung statt in kaltes Wasser in ein kaltes Porzellangefäß, wobei sie

nicht so rasch abgekühlt wird, so ist der entstehende Niederschlag von Anfang an roth.

3) Jodsilber. — Nach den Untersuchungen von Berthelot (1881) entsteht beim Fällen dieser Verbindung durch Eingießen von Silbernitrat in Jodkaliumlösung (nicht umgekehrt) nicht von Anfang an die stabile Modifikation, wie daraus hervorgeht, dass nicht die dieser entsprechende Wärmemenge frei wird. Man beobachtet vielmehr nach 2 Minuten nur die Entstehung von 26,9 Cal., von welchen 21,1 Cal. schon in der ersten halben Minute frei werden; der Rest von 6,6 Cal. entwickelt sich erst nach und nach. Aehnliche Resultate fanden sich bei den Niederschlägen aus dem Doppelsalze $AgJ + 3KJ + \frac{1}{2}H_2O$ beim Fällen durch Wasser, ebenso bei den Niederschlägen von Chlor-, Brom- und Cyansilber.

4) Schwefel. — Durch Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in $2^1/_2$ bis 2 Theilen Wasser bei etwa 10° C. wird nach Weber (1870) der Schwefel so weich erhalten, dass er geschmolzenem Schwefel gleicht. Erst allmählich erhärtet er. Aehnlich verhalten sich Schwefelniederschläge aus andern wässrigen Lösungen. Wird nach Guignet (1886) über eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff Petroleum geschichtet, so bildet sich ein Niederschlag von Schwefel in Form langer Prismen der monosymmetrischen Modifikation und erst nach einiger Zeit wandeln sich diese rasch in Oktaeder um.

5) Bromblei. — Bei Erzeugung eines Niederschlags von Bromblei durch Fällen von Bleinitrat mit Bromkalium oder mit Bromwasserstoffsäure sieht man drei Arten von Krystallen sich bilden, nämlich skelettartige Krystalle, welche bei vorherrschendem KBr oder HBr bald undurchsichtig werden, indem sie sich in Sechsecke umwandeln. Bei vorherrschendem PbN_2O_6 sind sie dagegen beständig, die Sechsecke erscheinen nicht, dagegen sehr dichte, unregelmäßig verzweigte Büschel äußerst feiner Trichiten. Um diese gut zu erhalten, setze man zu einem Tropfen concentrirter Bleinitratlösung sehr wenig Bromkalium, erwärme bis zum Sieden und lasse dann erkalten. Diese Trichiten sind identisch mit den früher (pag. 494) beschriebenen faserigen Nadeln und zerfallen bei überschüssigem KBr sehr leicht wie die skelettartigen Krystalle in kleine Sechsecke. Durch Erwärmen wird der Vorgang wesentlich beschleunigt, so dass man glauben könnte, eine allotrope Umwandlung vor sich zu haben, indem von einer Seite einer solchen Nadel die Trübung sich sehr rasch durch die Masse hindurch fortsetzt. Bei Niederschlägen in verdünnten Lösungen erscheint neben den drei genannten Krystallarten noch ein bräunlicher Anflug sehr kleiner Sphärokrystalle, welcher rasch von den nachfolgenden Nadeln aufgezehrt wird. (O. L. 1885.)

6) Chlorblei. — Ebenso wie beim vorigen entstehen zuweilen

zuerst kleine Sphärolithe, welchen dann bald skelettartige, gewöhnlich reich gegliederte Krystalle folgen, die von denen des $PbBr_2$ kaum zu unterscheiden sind. Im normalen Zustande erscheinen dieselben als langgezogene Sechsecke, deren Winkel nahe 120° sind. Aus salmiakreichen Lösungen scheiden sich (insbesondere nach Erwärmen) andere Sechsecke aus, welche mit den beim Bromblei erhaltenen durchaus, sogar hinsichtlich der Winkel (64°) übereinstimmen. Bei Berührung wandeln sich die Skelette in Aggregate solcher Sechsecke um, falls die Lösung vorwiegend Salmiak enthält. Ist dagegen Bleinitrat vorherrschend, so werden umgekehrt die Sechsecke von den skelettartigen Krystallen aufgezehrt (Fig. 294). Stellt man eine Lösung her, welche beide Krystalle im Gleichgewichtszustande enthält, und erwärmt, so wachsen die Skelette auf Kosten der Sechsecke, kühlt man ab, so tritt das Umgekehrte ein. (O. L. 1885.)


Fig. 294.

7) Rhodizonsaures Natrium. — Diese sehr interessante Substanz ($C_6 Na_2 O_6$) verdanke ich Herrn Nietzki in Basel. Löst man sie in verdünnter Salzsäure auf, wodurch eine farblose Lösung entsteht, und fällt dann mit kohlensaurem Natron, so entsteht zuerst ein Niederschlag von violettglänzenden Nadeln, der aber sehr bald durch metallisch grünglänzende oktaederähnliche Krystalle aufgezehrt wird, wie bereits von Nietzki beobachtet wurde. Verwendet man zur Fällung Aetzkali, so entstehen wieder andere Krystalle, die, wie hier nebenbei bemerkt werden mag, ein ausgezeichnetes Beispiel für Dichroismus bilden. Sie haben die Form rhombisch umgrenzter Blättchen (106°) und erscheinen hell rothbraun, wenn die lange Diagonale mit der langen des Nicols concidirt, dagegen ganz undurchsichtig in der dazu senkrechten Stellung. Im reflektirten Lichte zeigen sie Goldglanz.

Muthmaßlich gehört hierher auch die eigenthümliche Veränderung, welche manche Niederschläge bei längerem Liegen im feuchten Zustande erleiden.

Wird (nach Debray) eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung über 80° erwärmt und dann mit Kochsalzlösung versetzt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Wird dieser unmittelbar nach seiner Darstellung ausgewaschen und in eine genügend große Menge von reinem Wasser eingetragen, so löst er sich vollständig wieder auf, nicht aber, wenn er nach der Darstellung mehrere Tage mit Salzwasser in Berührung war.

Das allmähliche Aufzehren eines labilen Niederschlags durch eine später entstehende stabilere Modifikation oder Verbindung der Substanz

hat zu manchen irrigen Anschauungen hinsichtlich des Vorgangs der Krystallisation Anlass gegeben, die sich bis in die neueste Zeit erhalten haben.

Schon Ehrenberg (1840) glaubte auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen dreierlei Formen von Niederschlägen unterscheiden zu können, die wir nach den hier angenommenen Bezeichnungen unterscheiden können als: 1) Niederschlagsmembranen, 2) Sphärokrystalle und 3) Krystalle. Die Sphärokrystalle, welche er als einfache Kugeln, Doppelkugeln, Nieren, Doppelnieren, Gliederstäbe, ringförmige, gelappte und brombeerartige Formen unterscheidet, von welchen die letzteren als Aggregate aus Formen der vier ersten Gruppen zu betrachten sind, hielt er für Bildungen, die wesentlich von den Krystallen zu unterscheiden seien. Er nannte sie Morpholithe oder Krystalloide.

Häufig sah er nun bei chemischen Niederschlägen zunächst solche Krystalloide (welche wohl auch zuweilen mit Tröpfchen verwechselt wurden) entstehen, alsdann eigentliche Krystalle, und, sobald letztere erschienen, wurden ringsum die Krystalloide aufgezehrt und zwar, wie er richtig bemerkt, nicht etwa durch mechanische Attraktion gegen den Krystall hin, sondern durch einen chemisch umwandelnden Prozess, indem sie an der Stelle, wo sie sich befinden, bis zum Momente ihres Verschwindens verharren.

Auch Harting (1840) beschäftigte sich mit eingehender mikroskopischer Untersuchung von Niederschlägen und gelangte zu dem Resultate: »Die Krystallisation eines Niederschlags ist immer ein primitiver Akt. Aus einem langsam entstehenden Niederschlag bilden sich größere Krystalle, aber diese bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallin ist.«

Link (1839), welcher sich zu derselben Zeit wie Ehrenberg mit Untersuchung von Niederschlägen, speziell von Carbonaten, Sulfiden, Kampher etc. befasste, kommt zu folgenden Sätzen:

»1) Alle Niederschläge, sie mögen in Krystalle übergehen oder nicht, bestehen zuerst aus kleinen kugelförmigen Körpern und haben durchaus nicht die Krystallgestalt, die sie nachher annehmen.

»2) Diese kugelförmigen Körper sind keineswegs fest oder vielmehr starr und hart, sondern gehen deutlich in einander über und fließen zusammen.

»3) Erst nachdem jene kugelförmigen Körper in größere Massen zusammengegangen sind, wird die dem Körper eigenthümliche Krystallisationskraft erweckt, wodurch dann ein symmetrischer starrer Körper entsteht.

»Diese Untersuchungen widerlegen völlig Haüy's Lehre*), sofern

*) A. v. Lasaulx (1872) bemerkt, dass die Schlüsse, welche Link hinsichtlich der Unrichtigkeit von Haüy's Theorie zieht, selbst die Richtigkeit seiner eigenen

er nämlich die Krystalle aus ursprünglich geformten kleineren Krystallen entstehen lässt, und noch mehr die Lehre der Physiker (z. B. Lamé's), welche, in Rücksicht auf Haüy's System, ursprünglich verschieden gebildete Atome annehmen. Ja wir sehen deutlich, dass die Starrheit, oder wie man sich gewöhnlich ausdrückt, die Festigkeit keine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, sondern dass sie sich zuerst immer biegsam oder flüssig zeigt. . . . .

»Verbunden mit dem, was oben gesagt wurde, möchte wohl der Schluss nicht fern sein, dass die ursprünglichen Theilchen aller unorganischen Körper aus kugelförmigen Körpern bestehen, und dürfen wir Bläschen sagen, so würde sich dieses auch auf die organischen, folglich auf alle Körper ausdehnen lassen.«

Zu ähnlichen Resultaten gelangt auch Marchand (1841) durch seine Untersuchungen bei chlorisatinsaurem Bleioxyd. Er schreibt hierüber:

»Am besten bereitet man dieses Salz unter dem Mikroskope selbst, indem man eine verdünnte Auflösung von chlorisatinsaurem Kali durch eine gleichfalls recht verdünnte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zersetzt. . Augenblicklich erscheint der gelbe Niederschlag, welcher aus kleinen Kügelchen besteht. Nach einiger Zeit tritt die von Erdmann (1840) beschriebene Reaktion ein, die gelben Kügelchen verschwinden und gruppiren sich zu hochrothen prachtvollen, meist dendritischen Krystallen, welche sich nun nicht weiter verändern. . . . Mit der größten Aufmerksamkeit ist man nicht im Stande, während dieser krystallinischen Bildung eine Bewegung in den Körnchen wahrzunehmen, wie auch Ehrenberg diese nie sehen konnte. An irgend einer Stelle bildet sich ein rother Punkt und alsbald sieht man ihn umgeben von einer Zone eines scheinbar leeren Raumes. Diese Zone erweitert sich gleichmäßig mit dem Wachsen des Krystalls; außerhalb derselben verschwinden Körnchen, doch so plötzlich, dass man sie kaum verschwinden sieht, und gleichzeitig vergrößert sich der Krystall mit großer Schnelligkeit. — Diese räthselhafte Erscheinung würde eine Art von Erklärung finden, wollte man annehmen, dass die amorphen Körnchen (Ehrenberg's Morpholithen oder Krystalloide) sich in der Flüssigkeit erst wieder auflösten und sodann sich in der neuen Form ansetzten. Diesem widerspricht jedoch durchaus die Thatsache, dass diese Verbindung in der That ganz unlöslich ist und dass unmöglich die Form, ein rein mechanischer Zustand, die chemischen Eigenschaften eines Körpers verändern oder aufheben kann. Auf eine gleiche Weise hat man die Umwandlung

Thesen vorausgesetzt, nicht zutreffen, da Haüy Zustände, die der Annahme von Krystallform vorangehen können, nicht im Auge hatte. »Link's Ansicht, dass die Festigkeit der Materie erst mit der Krystallisation entstehe, ist falsch.«

des Aragonit in Kalkspath, welche von G. Rose zuerst richtig aufgefasst worden ist, zu erklären gesucht, jedoch gewiss nicht mit Recht.«

Frankenheim (1860) ist gar nicht mit den Resultaten der genannten Forscher einverstanden, verfällt aber selbst in einen anderen Fehler, indem er Sphärolithen mit Tröpfchen übersättigter Lösung verwechselt, deren Bildung allerdings ebenfalls häufig der Bildung eines krystallinischen Niederschlags vorangeht und welche dann in ganz ähnlicher Weise von den Krystallen aufgezehrt werden.

Wenn nun auch Frankenheim in dieser Hinsicht im Unrecht ist, so trifft doch seine Ansicht hinsichtlich der Mehrzahl der Erscheinungen zu und wir werden später bei Besprechung der Ueberschmelzung, wo auch die Arbeiten neuerer Zeit über diesen Gegenstand Erwähnung finden sollen, darauf zurückkommen.

Nach den ausführlichen Betrachtungen, die wir über Bildung von Sphärokrystallen, sowie über die Bedingungen des »Aufzehrens« angestellt haben, bedarf wohl die Ansicht, dass die Krystalloide einen von dem krystallinischen verschiedenen Zustand darstellen, welcher, wie die Nachfolger Ehrenberg's annahmen, eine Art Uebergang zwischen dem amorphen und krystallinischen Zustande bilde oder in Analogie mit der Entwickelung von Organismen embryonale Krystallgebilde darstelle, keiner weiteren Widerlegung.

12. Mehrfache Sättigungspunkte.

Die oben (pag. 393 u. ff.) aufgezählten Beispiele zeigen das Faktum, dass unter Umständen auch ein fremder Krystall in einer übersättigten Lösung wachsen kann, d. h. dass diese entweder allenthalben auf seiner Oberfläche, oder wenigstens an einzelnen Stellen derselben, Abscheidung der gelösten Substanz hervorruft und zwar derart, dass die Rinde gegen die Masse des Krystalls selbst regelmäßig orientirt ist.

Man kann nun die weitere Frage stellen: Vermag ein solcher fremder Krystall die Substanzausscheidung ebenfalls bei einer Concentration, die die Sättigungsconcentration nur unendlich wenig übersteigt, hervorzurufen, wie ein Krystall des gelösten Stoffes selbst, oder erst bei höherer oder schon bei geringerer Concentration; mit anderen Worten, ist der Sättigungspunkt der Lösung in Bezug auf die fremde Substanz identisch mit dem normalen Sättigungspunkt oder liegt er tiefer oder höher?

Nach Frankenheim wäre das letztere der Fall:

»Was die isomorphen Salze betrifft, so habe ich mich vergeblich bemüht, bei ihnen einen Einfluss auf die Ueberschmelzung aufzufinden. Kalkspath und salpetersaures Natron haben fast gleiche Gestalt; ich konnte

aber niemals bemerken, dass die Anwesenheit eines Kalkspaths die Uebersättigung von salpetersaurem Natron leichter verhinderte, als irgend ein anderer Krystall. Ebensowenig wirkten andere Salze, die ich untersuchte, wenn nicht etwa eine chemische Wirkung oder eine Auflösung eintrat. Jedenfalls steht in dieser Beziehung die Wirkung eines isomorphen Krystalls derjenigen eines gleichartigen weit nach.«

Zu einem ähnlichen, doch nicht ganz damit übereinstimmenden Ergebnis kam v. Hauer (1866), indem er den Sättigungspunkt nicht nach dem Fortwachsen, sondern nach dem Auflösen von Krystallen beurtheilte. Seine eigenen Worte sind:

»Die Thatsache, dass ein Krystall, in die gesättigte Lösung einer isomorphen Substanz gebracht, unmittelbar fortwachsen kann, ohne früher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden, zeigt zur Evidenz, dass die Gegenwart des einen Salzes in der Flüssigkeit dieser das Vermögen, von dem andern noch etwas aufzulösen, in manchen Fällen gänzlich benehmen kann. Fast noch auffälliger zeigt sich diese absolute Neutralisation der Auflöslichkeit dadurch, dass von zwei isomorphen Salzen sogar ein Krystall des leichter löslichen von beiden in der Auflösung des schwerer löslichen unmittelbar fortwachsen kann, wenn zuvor die Flüssigkeit mit einem dritten isomorphen Salze, welches eine größere Löslichkeit wie beide besitzt, gesättigt wird. . . .«

Lecoq de Boisbaudran (1875) nimmt gar an, dass Krystalle von einer gesättigten Lösung eines isomorphen Salzes auch dann nicht angegriffen werden, sondern dass sie innerhalb gewisser Grenzen unverändert bleiben, weder Zunahme noch Verlust erleiden, wenn auch die Concentration des isomorphen Salzes, in welcher sie sich befinden, solche Veränderungen erleidet, dass sie ihre eigenen Krystalle zum Wachsen oder Abschmelzen bringen würde.

Schon v. Hauer beobachtete indess unter Umständen eine Anätzung von Krystallen in der Lösung einer isomorphen Substanz, wie aus folgender Stelle hervorgeht:

»Eine sehr eigenthümliche Reaktion üben isomorphe Salze auf einander aus, wenn ihre Löslichkeit beträchtlich verschieden ist. Wird nämlich die gesättigte Lösung der schwerer löslichen von zwei solchen Verbindungen mit Krystallen der andern versetzt, so findet auch bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar eine partielle Verdrängung der ersteren aus der Flüssigkeit statt. Das leichter lösliche Salz entzieht dem schwerer löslichen Wasser, wodurch eine Fällung desselben bewirkt wird. Diese Fällung ist nie eine vollständige, aber in dem Grade, als die Löslichkeit beider Salze differirt, eine sehr weitgehende, so dass oft von dem schwerer löslichen Salze sich wirklich nur eine sehr kleine Quantität in der Lösung erhalten kann.

»Wenn solche Lösungen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden, so steigt ihr Gehalt fortwährend. Endlich gelangt so die Flüssigkeit in ein Stadium, wo das Mengenverhältnis der Salze in ihr stationär bleibt; dieser Moment, in welchem die Lösung auch das Maximum von fixer Masse enthält, wird indessen bei vielen Substanzen auf die angedeutete Weise gar nicht erreicht, wohl aber, wenn die Flüssigkeit unter Zusatz des leichter löslichen Salzes erhitzt und dann erkalten gelassen wird. Beim Erkalten scheidet sich dann unmittelbar von dem schwerer löslichen Salze soviel aus, als dem Verhältnisse beider für das Maximum ihrer summarischen Löslichkeit entspricht, während die diesem selben Verhältnisse entsprechende Menge von dem leichter löslichen Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

»Aus alledem müsste hervorgehen, dass durch ein Wiederholen der eben angedeuteten Operationen eine vollständige Trennung von zwei isomorphen Salzen, die sich gemischt in einer Lösung befinden, erzielt werden könne, respektive eine gänzliche Fällung des einen durch das andere. Dies ist nun auch wirklich der Fall. Wenn z. B. eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Strontian wiederholt unter Zusatz des letzteren Salzes erhitzt und erkalten gelassen wird, so finden sich in der Flüssigkeit nur mehr Spuren vom Bleisalze, dessen Löslichkeit weit geringer ist, wie die der Strontianverbindung.

»Die erwähnte Erscheinung der Fällung zeigt sich in ausgezeichneter Weise bei folgenden Salzgruppen, in dem jedes anfängliche Glied von den nachgesetzten aus der gesättigten Lösung zum großen Theile verdrängt wird: Thonerdealaun — Chromalaun — Eisenalaun; salpetersaurer Baryt — Bleioxyd — Strontian; Chlorkalium — Bromkalium — Jodkalium; Chlornatrium — Bromnatrium — Jodnatrium; schwefelsaures Kali — chromsaures Kali; schwefelsaures Kali — schwefelsaures Ammoniak.«

Auch Frankenheim (1861) beobachtete bereits, dass Krystalle von Chromalaun, in eine gesättigte Lösung von Eisenalaun eingelegt, eine oberflächliche Anätzung erfahren, ehe sie weiterwachsen. Ferner hat Pfaundler (1875) durch chemische Analyse den ganz sichern Nachweis geführt, dass das schwerer lösliche Bleinitrat in der gesättigten Lösung des leichter löslichen Strontiumnitrats sich auflöst und ebenso das schwerer lösliche schwefelsaure Nickeloxydul in der Lösung der leichter löslichen schwefelsauren Magnesia. Besonders sorgfältige Versuche über diesen Gegenstand hat endlich Klocke ausgeführt.

Die Untersuchungen von Klocke (1878) beziehen sich auf Mischkrystalle verschiedener Alaune und wurden mit Hülfe des Mikroskops durch Beobachtung der Aetzfiguren ausgeführt. Ich gebe einzelne Stellen daraus wörtlich wieder.

»Da die Aetzfiguren auf den Alaunen mit solcher Leichtigkeit zum Vorschein kommen, dass sie beim Abtrocknen von aus der Mutterlauge genommenen Krystallen und selbst bei nur flüchtiger Berührung mit den Fingern nicht immer zu vermeiden sind, so darf man nicht den zu untersuchenden Krystall in die betreffende Lösung eintauchen, dann abtrocknen und seine Flächen direkt, oder deren Collodium-Abguss unter das Mikroskop bringen. Man ist in diesem Falle, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, nicht sicher, dass die etwa beobachteten Aetzfiguren auch wirklich schon in der Lösung entstanden sind.

»Auch die v. Kobell'sche Methode, ein aufgespanntes weiches Leder oder Stück Tuch an einer Stelle mit der zu prüfenden Lösung zu befeuchten und mit dem Krystall über diese Stelle hinzufahren, genügt nicht, da ich gefunden habe, dass Lösungen von solcher Beschaffenheit, dass sie einen in sie eingelegten Krystall noch eben zu ätzen vermögen, bei der Methode des Streichens den Krystall nicht mehr anzugreifen im Stande sind, indem das Zustandekommen einer deutlich sichtbaren Einwirkung der gesättigten Lösung auf den Krystall einerseits in manchen Fällen eine etwas längere Berührung zwischen Flüssigkeit und fester Substanz erheischt, als sie bei dieser Art des Streichens vorhanden ist, andrerseits durch die sofortige merkliche Verdunstung des Tropfens auf dem Leder eine Veränderung seiner Concentration herbeigeführt wird.

»Die Unsicherheit dieser Methoden für meinen Zweck führte mich darauf, das Verhalten der Krystalle direkt mit dem Mikroskop zu verfolgen, während sie in der zu prüfenden Lösung befindlich sind. Ich verfuhr anfänglich in der Weise, dass ich in dem concaven Ausschliff eines Objektträgers einen Tropfen einer Alaunlösung bis zu vollständiger Verdunstung krystallisiren ließ und dann einen Tropfen der isomorphen Lösung daraufgab und den Ausschliff, zur Verhinderung der Verdunstung, mit einem Deckgläschen bedeckte. Allein dabei zeigte sich, dass an diesen mikroskopisch kleinen Krystallen überhaupt keine Aetzfiguren oder nur ausnahmsweise auftreten, auch nicht bei Verdünnung der angewandten Lösung, während sie an größeren Krystallen mit äußerster Präcision und Sicherheit entstehen. Ich änderte daher das Verfahren dahin ab, dass ich größere Krystalle von 2—4 mm Durchmesser anwendete, welche in ein auf den Objekttisch des Mikroskops gestelltes Uhrglas zu liegen kamen, das die betreffende Lösung enthielt.

»Man bedient sich einer schwachen Vergrößerung und, da es sich um die Beobachtung einer Oberflächenerscheinung handelt, schief einfallenden Lichtes durch stark excentrische Spiegelstellung, am besten so, dass das Gesichtsfeld halb schattig wird. . . .

»Legt man nun die Krystalle in bei etwas höherer Temperatur gesättigte Lösungen der isomorphen Salze während ihres Abkühlens ein,

so ist der Absatz fester Substanz auf dem Versuchskrystall ein so momentan eintretender, meist ganz unregelmäßiger und massenhafter, dass etwaige Auflösungserscheinungen dadurch für das Auge vollständig verdeckt werden. Ich war daher darauf angewiesen, die Lösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu beobachten, musste dann aber auch um so sicherer sein, dass dieselben für die herrschende Temperatur auch wirklich genau gesättigt waren. Die Herstellung einer für bestimmte Temperatur gesättigten Lösung erfordert nun aber, bei der Schwierigkeit, mit welcher die letzten Antheile aufgenommen werden einerseits, und bei der allgemeinen Neigung der Salze, durch Abkühlung und Verdunstung übersättigte Lösungen zu bilden andrerseits, ganz besondere Rücksicht und Sorgfalt, und sie gelang mir mit gleichbleibender Sicherheit erst bei Anwendung der von Herrn Vict. Meyer*) angegebenen Methode, welche darin besteht, in einem Reagensglase das Salz in heißem Wasser zu lösen, dasselbe in ein großes Becherglas mit kaltem Wasser zu stellen und mit einem scharfkantigen Glasstabe den Inhalt der Reagensröhre so lange heftig umzurühren, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Nach etwa zweistündigem ruhigen Stehen rührt man nochmals heftig um und filtrirt durch ein bereit gehaltenes trockenes Faltenfilter sofort die Lösung ab, welche nun für die im Moment des Abfiltrirens in dem Wasserbade abgelesene Temperatur genau gesättigt ist.

Durch die große Empfindlichkeit der Alaunkrystalle gegen die geringste Verdünnung ihrer Lösung**), die sich im Laufe der Versuche herausstellte, entstand außerdem die Nothwendigkeit, dass die Temperatur, für welche die Lösungen gesättigt hergestellt wurden, genau die Temperatur des Arbeitsraumes sei und dass auch sämmtliche in Gebrauch kommenden Geräthschaften, sowie der Versuchskrystall selbst, dieselbe Temperatur besitzen und vor Berührung mit den Fingern geschützt werden mussten. Vollständigen Ausschluss von Unsicherheiten erlangte ich deshalb erst dann, als ich einen Arbeitsraum wählte, dessen Temperatur für längere Zeit beinahe gar keine Schwankung zeigte***).

*) Berichte der deutschen chem. Ges. VIII. (2), pag. 998. 1875.

**) »Wogegen sie mit dem Auftreten von Aetzfiguren reagiren.«

***) »In einem geheizten oder zeitweise von der Sonne beschienenen Zimmer in welchem dadurch verhältnismäßig rasche Temperaturänderungen eintreten, [illegible] en, diese Beobachtungen sicher auszuführen, weil dann die Ge- [illegible] rglas in Berührung kommen muss, der Versuchskrystall und [illegible] eine etwas andere, mit der momentanen Luftwärme des [illegible] mende Temperatur besitzen, wodurch entweder ein So- [illegible] bstanz auf dem Versuchskrystall, oder im andern Falle [illegible] einer eigenen Lösung entsteht. [illegible] nperatur des Arbeitsraumes bleibt noch zu berücksich-

»War Alles in entsprechender Weise vorbereitet, so wurde in die zu prüfende Lösung zunächst einer ihrer eigenen Krystalle gebracht, an welchem keinerlei Veränderung sich zeigen durfte, wenn die Lösung normal gesättigt war*). Hatte sich durch die Unveränderlichkeit des eigenen Krystalls diese Forderung als erfüllt herausgestellt, so wurde nun auch der Krystall einer andern Alaunart, der isomorphe Krystall, in die Lösung gebracht und das Uhrglas mit einer Glasplatte bedeckt, um die Verdunstung möglichst zu reduciren, welche übrigens, bei der kurzen Dauer der Versuche von wenigen Minuten, sowie der relativ großen Flüssigkeitsmenge von 2—4 ccm, dieselben nicht merklich zu beeinflussen vermochte.

»An dem eingelegten isomorphen Krystall treten dann, je nach seiner und der Natur der angewandten Lösung, entweder sofort oder erst nach einigen Minuten Aetzfiguren auf, das sichere Zeichen, dass er von der Lösung, welche den eigenen Krystall nicht mehr anzugreifen vermochte, aufgelöst wurde. Ob dabei der eingelegte Krystall leichter löslich war, als die in Lösung befindliche Alaunart, oder ob das Umgekehrte statthatte, war für das Erscheinen der Aetzfiguren ohne Einfluss. Es geht daraus hervor, dass für die isomorphe Gruppe der Alaune die seinerzeit von Herrn K. v. Hauer aufgestellte Ausnahme der allgemeinen Regel nicht anwendbar ist.

»Die folgenden vier Alaunarten kamen zur Untersuchung: Kali- und Ammoniak-Thonerde-Alaun, Kali-Chrom-Alaun und Ammoniak-Eisen-Alaun. Die Krystalle von jeder dieser vier Substanzen wurden in der gesättigten Lösung jeder der drei anderen angeätzt.«

v. Hauer (1878) hielt diese Versuche von Klocke nicht für beweisend, doch bemerkt er darüber nur: »Diese Entdeckung (von Klocke)

---

tigen, dass die Temperatur, für welche die Lösung gesättigt hergestellt wird, keinesfalls tiefer als die der Luft liegen darf. Ich fand z. B., dass, wenn die Temperatur des Wasserbades im Momente des Filtrirens der Flüssigkeit auch nur einen Grad niedriger war, als die des Laboratoriums, unter keinen Umständen Lösungen erzielt werden konnten, welche nach dem Abfiltriren, unters Mikroskop gebracht, die in sie eingelegten Krystalle nicht anätzten. Es genügte also die außerordentlich geringe, durch meine Thermometer gar nicht nachweisbare Temperaturerhöhung, welche die Lösungen durch die kurze Berührung mit dem 1° wärmeren Trichter und Uhrglase erlitten, um eine zum sofortigen Entstehen der Aetzfiguren auf ihren eigenen Krystallen hinreichende Verdünnung derselben herbeizuführen. Um mich gegen diese Fehlerquelle ganz sicher zu stellen, operirte ich deshalb mit Lösungen, die für eine die Temperatur des Laboratoriums um 0,1°—0,2° C. übersteigende Temperatur gesättigt waren.«

*) »Wie jede Verdünnung durch Auftreten von Aetzfiguren sich bemerkbar macht, so erkennt man jede Uebersättigung durch sofortige Bildung von Fortwachsungen an dem eingelegten Krystall oder an der Ausscheidung neuer mikroskopischer Kryställchen.«

ist recht interessant und beweist neuerdings, woran nur eine primitive Anschauung zweifeln kann, dass eben die Natur nicht mit mathematischer Präcision arbeitet.«

Es scheint übrigens, dass beim Fortwachsen eines Krystalls in fremder Lösung ein Fall eintreten kann, der beim Fortwachsen in eigener Lösung unmöglich ist, dass nämlich der Sättigungspunkt für die verschiedenen Flächen desselben Krystalls ein verschiedener ist.

Zuerst wurde wohl dieses Faktum von Lecoq de Boisbaudran (1875) beobachtet, beim Weiterwachsen eines Krystalls von Kalichromalaun in schwach übersättigter Lösung von Ammoniakthonerdealaun, die basisch gemacht war. Der Krystall bedeckte sich nur auf den Oktaederflächen mit einer Rinde des farblosen Alauns, nicht auf den Würfelflächen; während die Lösung in Bezug auf letztere gerade gesättigt ist, ist sie in Bezug auf erstere übersättigt. Immerhin kann man nun aber hier den Einwand machen, dass sich vielleicht doch auf den Würfelflächen eine ganz dünne, nur nicht wahrnehmbare Rinde abgelagert habe. Dieser Einwand ist widerlegt durch einen Versuch von Klocke (1878).

»Auf den Hexaederflächen des Kalialauns entstehen beim Einlegen in die gesättigte Lösung des Eisenalauns keine Aetzfiguren, sondern nur Fortwachsungen, nämlich Oktaederspitzen mit gar keiner oder nur unbedeutender hexaedrischer Abstumpfung. Merkwürdigerweise bilden sich diese Fortwachsungen auch dann, wenn die Lösung etwas verdünnt ist, und man hat hier den interessanten Fall direkt vor Augen, dass ein und derselbe Krystall in der Richtung senkrecht zu den Oktaederflächen abgeschmolzen wird, während er in den zum Hexaeder normalen Richtungen gleichzeitig wächst.«

Vielleicht gehören hierher auch die nachfolgenden, von v. Foullon bei chlorsaurem Natrium beobachteten Erscheinungen.

»Einige an der Oberfläche rauh und unschön gewordene Krystalle sollten durch Einlegen in ihre Mutterlauge wieder zur ursprünglichen Vollkommenheit gebracht werden, wozu die noch vorhandene Lösung, welche mit Natriumsulfat versetzt war und in der ein Theil der im Museum aufgestellten Krystalle gewachsen waren, benutzt wurde. Noch wenige Tage vor seinem Ableben machte mich Herr Bergrath v. Hauer auf eine eigenthümliche Erscheinung aufmerksam. Etwa eine Woche waren die Krystalle (Combinationen vorherrschend ϰ(111), (100) und (110)), bereits eingelegt, sie hatten ihre frühere Schönheit wieder erreicht, nur die vier Ecken des Dodekaeders zeigten an den dort zusammenstoßenden Kanten eine leichte Abrundung. Ich habe diese Krystalle in Pflege genommen und es spielte sich an ihnen in dem Zeitraum von ungefähr drei Monaten ein höchst merkwürdiger Process ab, der bei dem beobachtbaren Wachsthume von Krystallen wohl ganz einzig dasteht.

»Bei langem Wachsthume der mit solchen Ansätzen versehenen Krystalle werden nicht selten aus den Spitzen allmählich dreiflächige Ecken von kleinen Individuen, die sich in keiner gesetzmäßigen Stellung gegen ihren Wirth zu befinden scheinen. Hiermit ist auch die Veranlassung zur Bildung dieser Kegelchen erkannt, sie liegt in dem Haftenbleiben eines unorientirten Partikelchens an dem gesetzmäßig aufgebauten Complexe. Dass es keine angeschossenen oder aufgewachsenen Individuen von irgendwie wahrnehmbarer Größe sind, die diese Störung hervorrufen, geht aus der Beobachtung hervor. Diese lehrt nämlich, dass allemal dort, wo selbst die allerkleinsten, nur mit der Lupe wahrnehmbaren Kryställchen entweder an den Hauptindividuen anschießen — übrigens ein höchst seltener Fall — oder wo an der Oberfläche der Lösung entstandene Kryställchen auffallen, absichtlich oder zufällig liegen bleiben, niemals zwischen diesen und dem größeren Krystalle eine Ueberwallung eintritt, sondern immer scharfe, einspringende Winkel entstehen, indem jedes der beiden Individuen selbständig fortwächst, wie eine Reihe solcher aufgestellter Krystalle zeigt.

»In diesen Fällen fanden die wirbelnden Molekel in ihrer nächsten Nähe genug geometrisch geordnete Complexe, um sich regelmäßig abzulagern. Solche, in das Hauptindividuum nach und nach einwachsende und sich selbständig vergrößernde Krystalle werden bald, aber wieder nur auf den Hemipyramiden, Träger solcher Kegelchen. Diese, die sich in ihrem ersten sichtbaren Stadium als winzige, ungemein flache schildförmige Buckel zu erkennen geben, entstehen aber auch auf während des Wachsthums nach abwärts geneigten oder vertikal stehenden Pyramiden, wo ein Anhaften ausfallender Kryställchen nicht möglich ist, ein Anschießen solcher niemals bemerkt wurde. Bei dem Haftenbleiben eines nicht orientirten Partikels entsteht eine Erhöhung, die als solche keinen geordneten Complex zur weiteren Ablagerung bietet und bringt bei dem Bestreben nach paralleler Vergrößerung eine sich fortpflanzende Störung hervor, die durch das Größerwerden der anormalen Bildung sichtbaren Ausdruck erhält. . . .

»Die Abrundung nahm in der Weise zu, dass sich an der Stelle eines jeden Dodekaederecks ein stumpfer Kegel bildete, dessen Spitze in der früheren Ecke liegt. Die Basis verläuft gegen die drei anstoßenden Würfelflächen in einer anfangs gebrochenen, beim weiteren Verlauf sich allmählich mehr abrundenden krummen Linie, die an den Kanten zwischen Würfel und Tetraeder natürlich am weitesten zurückgreift (Fig. 295, S. 644). Zwischen Kegel und Tetraeder treten parallel gegen ihre frühere Lage bedeutend verschoben die Dodekaederflächen auf. Mit den Tetraederflächen bilden diese eine scharfe Kante, gegen den stumpferen Kegel zu ist die Begrenzung selbstverständlich ähnlich jener des

Kegels gegen die Würfelflächen gekrümmt. Die Mantelfläche des Kegels verläuft regelmäßig, zeigt keine gröberen Unebenheiten, entbehrt aber den hohen Glanz, der allen übrigen Flächen nach wie vor eigen ist. Bei zwei, in diesem Stadium für die Sammlung aufgestellten Krystallen maßen die die Tetraederkanten abstumpfenden Würfelflächen vor der Abrundung ihrer Längsausdehnung nach (parallel den Tetraederkanten) über 2 cm, der Breite nach 4—5 mm. Dieser Process geht, wie im

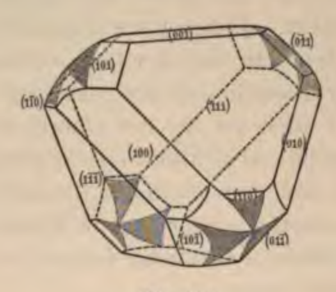

Fig. 295.


Fig. 296.

Nachfolgenden gezeigt werden wird, durch Substanzverlust an den betreffenden Ecken vor sich. Bei der weiteren partiellen Auflösung in fortwährend gesättigt gebliebener Mutterlauge tritt ein Stadium ein, in dem sich die Gestalt im Allgemeinen dem Oktaeder nähert (Fig. 296). Die Spitzen der stumpfen Kegel, die früher nur 1—2 mm unter dem Horizonte der Würfelflächen lagen, sind jetzt 7—8 mm von diesen entfernt. Die Tetraederflächen erscheinen in ihrer jetzigen Form gegen die frühere völlig umgekehrt; an die Stelle der z. B. früher unten gelegenen Spitze tritt eine geradlinige Kante mit der vorhandenen, nach einwärts geschobenen, nun ganz schmalen Dodekaederfläche, an die sich links und rechts die gebogenen Kanten mit der Kegelmantelfläche anschließen. Diese Kante läuft bis zu der Würfelfläche, welche unter Beibehaltung ihrer früheren (oder besser, vermehrten) Breite (zwischen zwei Tetraederflächen gemessen), an Länge immer mehr verloren haben, bis diese der Breite gleich, endlich unter Umkehrung des früheren Verhältnisses unter dieselbe bis zu minimaler Größe gelangt ist. Gleiche drei Kanten, je eine zum Dodekaeder und zwei zum Kegel, bilden die Begrenzung der Fläche links und rechts nach aufwärts. Während sich früher an diese beiden oben die lange Kante zwischen Tetraeder und Würfelfläche anschloss, treten jetzt die beiden, aus je drei Kanten bestehenden Begrenzungen beinahe zu einer Spitze zusammen, da ja auch hier die Würfelfläche außerordentlich verkürzt ist.

»Um zu constatiren, ob während des Auflösens der Ecken das Tetraeder und der Würfel fortwachsen, was nach Klocke's Erfahrun-

gen*) in dem entstandenen Lösungshofe zu erwarten stand, wurden einige Flächen mit Kritzen bezeichnet, welche auf den Tetraederflächen, obwohl äußerst langsam, verschwanden. Auf eine theilweise Auflösung der Flächen kann diese Wahrnehmung nicht zurückgeführt werden, denn wie ein aus diesem Stadium aufgestellter Krystall beweist, zeigen sie einen Glanz, der kaum möglich, wenn die ganze Fläche bis zum Niveau der Kritze erniedrigt worden wäre. Allerdings stehen sie gegen ihre frühere Vollkommenheit etwas zurück, was erstens auf das nothwendig gewordene öftere Herausnehmen aus der Mutterlauge und zweitens auf thatsächliches, jedoch ungleichmäßiges Wachsthum zurückzuführen ist. Während also eine Verkleinerung von den Seiten her die Tetraederflächen verjüngte, ist parallel ihrer Ebene ein Zuwachs erfolgt. Bei den Würfelflächen konnte die gleiche Beobachtung nicht mit Sicherheit gemacht werden, weil sie bald zur Linie verkürzt wurden. Hierbei mussten sie, wie schon erwähnt, durch das höchst wahrscheinliche Wachsthum des Tetraeders an Breite etwas zunehmen. Ihren Glanz haben sie bis zu dem Momente des Verschwindens beibehalten. Ob die fortwährend gedrängten Dodekaederflächen durch Lösung ihren Rückzug bewerkstelligten oder aber als Abstumpfung der Kante zwischen Kegelmantelfläche und Tetraeder durch Anwachsen der letzteren in senkrechter Richtung auf die eigenen Flächen neu gebildet wurden, konnte nicht constatirt werden, letzteres ist aber kaum wahrscheinlich, denn sie zeigten häufig Aetzfiguren. Auch wäre das Wachsthum der Tetraeder viel zu langsam erfolgt, um zwischen sich und der unaufhaltsam vorwärts rückenden Kegelmantelfläche jeweilig den Raum für das Auftreten der Dodekaederflächen zu schaffen. Uebrigens ist die Erhaltung von Flächen, ja geradezu deren Neuerscheinen bei langsamer Lösung eine sehr oft zu beobachtende Thatsache. Möglicherweise haben beide Vorgänge — Wachsthum einerseits und Lösung andererseits — sich nicht nur nicht gestört, sondern zusammengewirkt. Die Mantelfläche des Kegels weist fortwährend einen gleichförmigen einheitlichen Charakter auf, sie hat weniger Glanz als die ursprünglichen Flächen, zeigt äußerst schwach angedeutete concentrische Ringe um die Spitzen der Kegel und ausnahmsweise von den Resten der Würfelflächen ausgehende, die Kegelspitzen nicht erreichende parallele Wülste, von denen der mittlere der stärkste ist.

»Diese wulstförmige Erhöhung ist die künftige Kante des nun nach und nach sich bildenden, gleiche Begrenzung mit dem ursprünglich erhaltenden, neuen verjüngten Tetraeders, denn der hohe Sattel zwischen

*) »Klocke, Gleichzeitiges Wachsen und Abschmelzen desselben Krystalles — Lösungshof. Groth's Zeitschrift für Krystallographie etc. Bd. II. 1878.«

je zwei Spitzen der flachen Kegel verschwindet immer mehr und es entsteht eine hochgewölbte, aber scharfe Kante. Die Kegel fließen an der Basis zusammen und bilden eine neue, ebenfalls hochgewölbte Fläche — das neue Tetraeder, mit der Art seiner Kanten und Flächen an den Diamant erinnernd, ist fertig. Mit dem Zusammenfließen der Basis je dreier Kegel tritt aber noch eine andere Erscheinung auf. Unmerkbar spitzen sich die Centren der neuen Flächen zu und bald lassen sich in diesen Erhöhungen die Ecken eines um 90° verwendeten Tetraeders erkennen, von dem wenigstens einige der Flächen eine Wölbung nach einwärts wahrnehmen lassen, so dass die Kanten bei zunehmendem Wachsthume rippenartig vorspringen.

»Die neu entstandenen Tetraeder in Zwillingsstellung wachsen rasch, erreichen bald die Größe der durch Lösung in gleicher Lage gebliebenen, überwuchern diese sogar und hindern sie in ihrem Wachsthume, so dass z. B. die Kanten des letzteren an den Kreuzungsstellen mit den ersteren verworfen, d. h. gegen einander verschoben erscheinen. Es bilden sich ferner viele neue Ecken von Individuen beider Stellungen und tritt hierdurch eine allgemeine Verkrüppelung ein, der, um diese interessanten »Zufallsprodukte«, die nur in geringer Anzahl vorhanden waren, für das Museum zu retten, ein Ziel gesetzt werden musste, was andererseits auch durch den Verbrauch der Mutterlauge geboten war. Aus dieser fielen in den letzteren Tagen mehrere kleine, gleichgeartete Zwillinge aus, mit denen ich weitere Versuche beabsichtige.«

Lässt man Krystalle einer Substanz mit der gesättigten Lösung einer isomorphen längere Zeit in Berührung oder schüttelt man Krystalle beider Substanzen mit dem Lösungsmittel, so nimmt dieses von beiden Substanzen in sich auf, bis sich schließlich ein gewisser Gleichgewichtszustand hergestellt hat, den man den Sättigungspunkt der gemischten Lösung nennen könnte.

Ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand verdankt man Rüdorff und Klocke. Die Versuche des Ersteren beziehen sich nur auf die Auflösung der reinen Salze in einer gesättigten Lösung der Mischkrystalle, während sich aus den Versuchen von Klocke gleichzeitig der Schluss ziehen lässt, dass die Lösung der reinen Substanzen begleitet ist von einer Ausscheidung von Mischsubstanz, falls diese geeignete Krystallisationskerne vorfindet.

Die Herstellung der gesättigten gemischten Lösungen ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Rüdorff (1885) verfuhr in der Weise, dass er die beiden reinen Salze in großem Ueberschusse in gepulvertem Zustande mit warmem Wasser schüttelte, wobei sie sich allmählich im Allgemeinen vollständig auflösten. Beim Erkalten setzte sich der Ueberschuss wieder ab. Erfolgte auch bei der Abkühlung keine Ausscheidung,

war also eine übersättigte Lösung entstanden, so wurde die Uebersättigung durch Einwerfen je eines Stückchens der beiden Salze aufgehoben.

Rüdorff giebt an, dass in einzelnen Fällen so viel der ursprünglichen reinen Substanzen verwendet wurde, dass keine vollständige Lösung eintrat. Dies würde mit dem oben Angegebenen nicht stimmen, insofern auch bei größtem Ueberschuss vollständige Lösung eintreten und das Ueberschüssige sich in Form von Mischkrystallen wieder absetzen muss. Vielleicht wurden bei diesen Versuchen die Krystalle der reinen Substanzen schließlich durch eine abgelagerte Rinde von Mischsubstanz gegen fernere Auflösung geschützt oder der Rückstand bestand thatsächlich nur aus Mischkrystallen und sah äußerlich einem grobkörnigen Gemenge der reinen Substanzen ähnlich. Zur Entscheidung dieser Frage könnte das Mikroskop beigezogen werden.

Nachdem nun in obiger Weise eine in Bezug auf Mischkrystalle gesättigte gemischte Lösung hergestellt war, wurde sie in zwei Theile getheilt und dem einen Theil eine gewisse Quantität (4—6 g auf 100 ccm) der einen reinen Substanz in höchst fein gepulvertem Zustande eingebracht und ebenso eine gleiche Quantität der andern Substanz in den andern Theil der Lösung und beide alsdann kräftig geschüttelt. Das Ergebnis war in allen Fällen, dass eine mehr oder minder große Menge der eingebrachten Substanz sich auflöste, während gleichzeitig eine gewisse Quantität Mischsubstanz sich ausschied. Letzteres wurde allerdings nicht direkt beobachtet, sondern nur constatirt, dass gleichzeitig die Lösung an dem andern Bestandtheil ärmer wurde. Mit Hülfe des Mikroskops dürfte sich aber wohl mit Sicherheit nachweisen lassen, dass diese »Verdrängung« des anderen Bestandtheils in Wirklichkeit auf Ausscheidung von Mischkrystallen beruht.

Es muss noch bemerkt werden, dass nicht in allen Fällen wie angegeben verfahren wurde. Der Zeitersparnis halber wurde nämlich nach Zusatz der fein pulverisirten reinen Substanz zur Beförderung der Lösung noch erwärmt und dann wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Controlversuche ergaben, dass diese den Vorgang beschleunigende Temperaturänderungen auf die Herstellung des schließlichen Zustandes ohne Einfluss waren. Durch immer mehr gesteigerte Zufuhr des einen Bestandtheils wurde die Lösung immer verdünnter in Bezug auf den andern, so dass schließlich der Sättigungspunkt der Lösung in Bezug auf die Mischsubstanz sich immer mehr dem in Bezug auf die der reinen Substanz näherte.

Die untersuchten Salzpaare waren folgende: Zinksulfat und Magnesiumsulfat, Kupfersulfat und Eisensulfat, Bleinitrat und Baryumnitrat, Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat, Eisenammoniak- und Aluminiumammo-

niakalaun, Ammoniumcadmiumsulfat und Ammoniumkupfersulfat, Natriumnitrat und Silbernitrat.

Bei Salzen, die keine Mischkrystalle mit einander bilden und auch nicht chemisch auf einander einwirken, also auch keine Doppelsalze*) bilden oder Bildung von Krystallen mit anderem Wassergehalt gestatten, zeigte sich eine Verdrängung des einen Bestandtheils durch den andern nicht.

Untersucht wurden folgende Verbindungen: Chlorbaryum und Chlornatrium, Bleinitrat und Natriumnitrat, Natriumsulfat und Nickelsulfat, Natriumsulfat und Natriumphosphat, Chlornatrium und Kupferchlorid, Natriumsulfat und Kupfersulfat, Kaliumnitrat und Bleinitrat, Chlorammonium und Chlorbaryum, Cadmiumsulfat und Kupfersulfat, Cadmiumsulfat und Zinksulfat, Berylliumsulfat und Kupfersulfat.

Aus den Untersuchungen von Klocke (1878) gebe ich nachfolgend einige Stellen wörtlich wieder.

»Zunächst untersuchte ich das Verhalten einer aus Ammoniak-Thonerde- und Ammoniak-Eisen-Alaun dargestellten gesättigten Lösung, sowohl gegen die Krystalle dieser Substanzen selbst, als auch gegen Krystalle anderer Alaunarten. Die gesättigte Lösung wurde durch Schütteln eines großen Ueberschusses beider pulverisirt gemengter Substanzen mit warmem Wasser hergestellt und durch Eintauchen in ein Wasserbad auf die Temperatur des Arbeitsraumes unter fortwährendem Umrühren allmählich abgekühlt.

»Nach der früher (pag. 639) beschriebenen Methode wurde das Verhalten der filtrirten Lösung zunächst gegen eingelegte Krystalle ihrer Componenten mikroskopisch geprüft, und, so oft auch der Versuch mit peinlichster Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln wiederholt wurde, gefunden, dass sie auf denselben Aetzfiguren hervorrief. Der merkliche Unterschied der Löslichkeit beider Salze bedingte ein verschieden starkes Angegriffenwerden durch die Lösung: der so leicht lösliche Eisenalaun erhielt beim Einlegen sofort viele scharfe Aetzfiguren, der weniger leicht lösliche Thonerde-Alaun erst nach mehreren Minuten und nur in geringer Anzahl.

»Das Resultat dieses Versuches überraschte mich anfangs, da ich voraussetzte, das Wasser würde in Berührung mit einem Ueberschuss beider Substanzen von jeder so viel aufnehmen, als ihm bei der herrschenden Temperatur möglich sei, und dann gegen neueingelegte Krystalle derselben Salze unempfindlich sein. Doch erklärt sich das Ange-

*) Wovon später. Rüdorff fasst die Bildung von Doppelsalzen nicht als chemische Verbindung auf und berücksichtigt die Verbindungen mit anderem Wassergehalt überhaupt nicht. Nach der hier angenommenen Terminologie ist dies nöthig und die Erscheinungen kommen dadurch in bessere Ordnung.

ätztwerden der Krystalle der einen oder andern Componente der Lösung wohl dadurch, dass sich in Berührung mit dem Salzgemisch das Wasser allerdings damit sättigt, d. h. dass sich zwischen dem Wasser und den beiden anfänglich im Ueberschuss gleichzeitig vorhandenen Salzen ein gewisses Gleichgewicht hergestellt, welches aber gestört wird, wenn die Lösung filtrirt und nur noch mit einer der beiden Substanzen, welche nun in fester Form wieder in die Lösung gebracht wird, in Berührung ist. Diese Störung des Gleichgewichts zwischen den drei Stoffen äußert sich in dem Sinne, dass von der neuerdings in fester Form eingebrachten Substanz etwas gelöst, dagegen von dem zweiten Salz ein wenig ausgeschieden wird, welch letzteres sich durch kleine Fortwachsungen*) des angeätzten Krystalls auch markirt.«**)

Was die Entstehung der Fortwachsungen während gleichzeitiger Anätzung, die auch bei Anwendung einer einfachen (nicht gemischten) Lösung, wie oben (pag. 642) beschrieben, beobachtet wurden, anbelangt, so erklärt Klocke diese Erscheinung sicherlich ganz richtig dadurch, dass die in Lösung übergegangene Substanz zunächst in dem Lösungshofe verharrt und erst allmählich durch Diffusion ein Ausgleich der Ueberlastung dieser concentrirten Schicht eintritt, dass also die Fortwachsungen sich nicht sofort bilden könnten, wenn man etwa durch Bewegung der Flüssigkeit den Lösungshof beseitigen würde.

»Die Richtigkeit dieser Auffassung beweist mir der Umstand, dass wenn der Krystall mit der gesättigten isomorphen Lösung geschüttelt wird, anstatt ganz ruhig in ihr zu liegen, er nur Aetzfiguren bekommt, und die Entstehung der Fortwachsungen ganz oder fast ganz verhindert wird. Durch das Schütteln kann nämlich eine solche mit Molekülen von B angereicherte Zone um den Krystall herum nicht zu Stande kommen, die von ihm losgelösten Moleküle vertheilen sich sogleich durch die ganze Flüssigkeit, und diese vermag nun ihr vollkommenes Auflösungsvermögen für B zu entfalten, wodurch jedenfalls ein weit geringerer Antheil von A in gleicher Zeit zur Ausfällung gelangt, als wenn eine schmale Zone der Flüssigkeit um den ruhenden Krystall herum die von B losgerissenen Moleküle allein in sich aufnehmen soll.

»Dass die von dem ruhenden Krystall B in Lösung gehenden Theile für längere Zeit in einer denselben umgebenden Schicht verharren, und sich nicht rasch in der ganzen Flüssigkeit vertheilen, lässt sich auch leicht für das Auge deutlich sichtbar machen. Man versetzt eisenfreie gesättigte Lösung von reinem Kalialaun mit einem Tropfen Ferrocyankalium-Lösung, schüttelt gut um und füllt mit dieser Flüssigkeit ein

*) Natürlich aus Mischsubstanz bestehend. (O. L.)

**) Vermuthlich ist auch bei Anwesenheit beider Salze kein Gleichgewicht vorhanden, bis diese in Mischkrystalle verwandelt sind. (O. L.)

größeres, flaches, auf weißem Papier stehendes Uhrglas, in dessen Mitte mit einer Pincette vorsichtig ein kleiner Krystall von Eisenalaun gelegt wird. Der Angriff der Lösung auf den Krystall documentirt sich sofort durch Entstehung des bekannten, das Eisen anzeigenden Niederschlags von Berlinerblau, welches aber nur in einer ringförmigen, den Krystall umgebenden, und gegen die übrige Flüssigkeit deutlich absetzenden Zone sich bildet. Im Verlauf der ersten Minute wächst diese Zone, je nachdem das angewandte Uhrglas tiefer oder flacher ist, zu einer Breite von 3—5 mm an*), dann ist für einige Zeit ein merkliches Fortschreiten derselben nicht wahrnehmbar.«**)

Rüdorff (1885) glaubt durch ähnliche Vorgänge die Entstehung gewisser Pseudomorphosen erklären zu können.

»Die bekannten Pseudomorphosen von Rotheisenstein nach Kalkspath verdanken ihre Entstehung wohl einem ähnlichen Vorgange. Die Lösung von Eisencarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser kommt mit dem Kalkspath in Berührung. Es löst sich etwas Kalkcarbonat auf, dadurch wird aber aus der unmittelbar berührenden Lösung ein entsprechender Theil des isomorphen Eisencarbonats verdrängt und lagert sich an der Stelle der aufgelösten Kalkverbindung ab. Der Uebergang von Eisencarbonat in Eisenoxyd wird dann als sekundärer Process durch später hinzutretenden Sauerstoff der Luft bewirkt.«

Wenn oben (pag. 420) bemerkt wurde, dass ein Mischkrystall in einer Lösung seiner Bestandtheile dann wachse, wenn diese, sowohl als Lösung der einen wie der anderen Substanz betrachtet, ihren Sättigungspunkt in Bezug auf Krystalle des einen erreiche, so ist dies nicht ganz correkt, gilt vielmehr in Strenge nur für Bildung von Schichtkrystallen. Für Bildung von Mischkrystallen ist erforderlich, dass der Sättigungspunkt in Bezug auf Mischkrystalle erreicht werde und dieser fällt im Allgemeinen, wie die oben besprochenen Versuche von Klocke zeigen, mit dem bezüglich einer der beiden reinen Substanzen nicht zusammen,

---

*) »Durch Vermehrung der Viskosität der Lösung, z. B. durch Zusatz von Gummi, wird die Breite des Hofes viel geringer erhalten und dehnt er sich unter diesen Umständen selbst in Stunden kaum merklich aus. Die Ursache davon ist die durch die gesteigerte Viskosität verminderte Energie der Diffusionsströmung.«

**) »Dieser stationäre Zustand war mit einer Anhäufung des Niederschlags an der äußeren Grenze der Zone verbunden. Nach etwa 10 Minuten war die blaue Zone um 1—2 mm breiter geworden, setzte nach außen wieder einen kleinen Wall des Niederschlags ab, um denselben später zu überschreiten, u. s. f. Diese markirten Umwallungen deuten darauf hin, dass der Ausgleich zwischen den Theilen der Flüssigkeit von verschiedener Beschaffenheit kein ganz gleichförmig verlaufender ist. Jeder spätere Ring war merklich heller gefärbt, als der vorhergehende. Bis der Rand des Uhrglases erreicht wurde, vergingen mehrere Stunden, und war hier der Niederschlag nur noch als ein blauer Hauch wahrzunehmen.«

sondern entspricht einer geringeren Concentration. Würde man z. B. in eine Lösung des Gemenges von Chromalaun und gewöhnlichem Alaun, welche Mischkrystalle ausscheidet, Krystalle der beiden reinen Salze einbringen, so wachsen sie nicht weiter, sondern lösen sich im Gegentheil auf und erhalten die Lösung in Bezug auf die Mischkrystalle im übersättigten Zustande, so dass die Mischkrystalle ihr Wachsthum fortsetzen, und erst einstellen, wenn sämmtliche eingebrachten reinen Krystalle verschwunden sind. Die reinen Krystalle werden von den Mischkrystallen »aufgezehrt«; diese stellen also einen stabileren Zustand der Materie dar, als die einfache grobkörnige Mischung der getrennten Stoffe.

Man kann den Vorgang vergleichen mit der Bildung chemischer Verbindungen, wobei ebenfalls die Materie einem stabileren Zustande zustrebt und potentielle Energie der chemischen Trennung verloren geht.

Noch mehr erinnert die Bildung von Mischkrystallen an die Bildung von Flüssigkeitsgemischen. Mischbare Flüssigkeiten über einander geschichtet befinden sich nicht im molekularen Gleichgewicht, es tritt vielmehr Diffusion ein, und diese innere Strömung dauert so lange fort, bis schließlich völlig gleichartige Mischung erzielt ist. Erst dann ist endgültiger innerer Gleichgewichtszustand vorhanden. Aehnlich tritt in einem Brei, gebildet aus pulverisirten Substanzen, welche Mischkrystalle bilden können, und einem Lösungsmittel so lange innere Aenderung ein, bis schließlich auch die letzten Spuren der reinen Substanzen verschwunden und durch neugebildete Krystalle der Mischsubstanz ersetzt sind.

Dass bei der Lösung potentielle Energie erzeugt wird, ist zu schließen aus der Absorption von Wärme und umgekehrt aus der Entbindung von Wärme während der Krystallisation. Die Bildung von Mischkrystallen müsste also mit größerer Wärmeentwickelung verbunden sein, als die Ausscheidung der reinen Substanzen, was sich insofern nicht direkt prüfen lässt, als aus der gemischten Lösung reine Krystalle nicht zu erhalten sind*).

Immerhin geht diese stärkere Wärmeentbindung bei Bildung von Mischkrystallen deutlich aus einem Versuche über Mischung von KNO_3 und $AmNO_3$ hervor, über welchen Rüdorff (1873) berichtet.

»Auf Zusatz von salpetersaurem Kali sank die Temperatur sofort von 15,6° auf 15,2°, stieg dann aber sehr rasch auf 15,9°. Auf Zusatz von salpetersaurem Ammon trat im ersten Augenblick ein Sinken von 15,6° auf 14,4°, dann aber rasch ein Steigen auf 15,2° ein, so dass das Endresultat im einen Falle eine Erhöhung, im andern eine Erniedrigung

*) Siehe auch P. Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, A. Hermann, 1886. pag. 153 u. ff.

der Temperatur war. In beiden Fällen löste sich das zugesetzte Salz fast vollständig und rasch auf, aber sehr bald zeigte sich eine starke Trübung von ausgeschiedenem Salz, mit der auch die Umkehr in der Temperaturveränderung eintrat.«

Die Entstehung der Mischkrystalle ist also thatsächlich mit einer relativ starken Wärmeentwickelung verbunden, denn selbst wenn aller in Lösung übergegangene Salpeter wieder auskrystallisiren würde, könnte die Temperatur nur wieder bis zur anfänglichen Höhe steigen.

Mit diesen Betrachtungen stehen einige weitere Beobachtungen von Klocke (1878) in bestem Einklang.

»Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens ließ sich auch die chemisch interessante Frage entscheiden, wie sich eine gemischte Lösung, die durch Zusammengießen gleicher Volumina für die nämliche Temperatur gesättigter Lösungen der beiden einzelnen Salze erhalten wird, gegen die Krystalle ihrer Componenten verhält, ob nämlich eine solche Mischung noch ungesättigt ihren Componenten gegenüber ist, oder nichts mehr von ihnen aufzunehmen vermag, oder ob endlich durch die Vermischung der einzelnen gesättigten Lösungen eine Uebersättigung des Gemisches, respektive Substanzausscheidung eintritt. Es ergab sich für die beiden Salze: Ammoniak-Thonerde- und Ammoniak-Eisen-Alaun die letztere Eventualität, denn nachdem gleiche Volumina dieser beiden, für gleiche Temperatur gesättigten Lösungen miteinander vermischt waren, wurden weder die in diese Mischung eingelegten Krystalle ihrer Componenten, noch die fremder Alaunarten geätzt, sondern bedeckten sich sofort mit einer massenhaften regellosen Ausscheidung kleiner Kryställchen, wodurch diese Lösung, nach den früheren Erfahrungen, als eine stark übersättigte sich zu erkennen gab. Dies zeigte auch schon die übrige Lösung in dem Messgefäß, in welchem die beiden Lösungen miteinander gemischt worden waren; es setzte sich nämlich darin sehr bald eine beträchtliche Krystallkruste ab, und auch bei Wiederholung des Versuchs mit sofortigem Ausschluss der Verdunstung nach der Mischung fand die gleiche Substanzabscheidung statt.

»Ohne Zweifel enthält dieser Absatz beide Alaunarten, vorwiegend besteht die gebildete Krystallkruste wohl aber aus Thonerde-Alaun, als dem schwerer löslichen Salz. Die quantitativen Verhältnisse müssten durch Analyse festgestellt werden, einstweilen zeigt dieser Versuch nur, dass zur Auflösung des Salzgemisches ein größeres Quantum Wasser nöthig ist, als zur Auflösung der betreffenden Mengen der ungemischten Salze.

»Eine zweite Versuchsreihe galt mit Kali-Thonerde- und Ammoniak-Thonerde-Alaun gleichzeitig gesättigten Lösungen. Diese Mischung zeigte dieselben Erscheinungen wie die vorige, nur, wohl wegen der nahezu

gleichen Löslichkeit der beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur, in weit geringerem Grade. Daher kam es wohl auch, dass die nach der ersten Methode bereitete gemischte Lösung ihre Componenten nicht deutlich anätzte, wenn die Krystalle ruhig in ihr lagen, und die normalen Aetzfiguren erst beim Schütteln zum Vorschein kamen. Auf eingelegte Krystalle anderer Alaunarten, z. B. Eisenalaun, erwies sie sich kräftiger ätzend, auch schon in der Ruhe.

»War die Mischung nach der zweiten Methode (Vermengen gleicher Volumina gesättigter Lösung der einzelnen Salze) bereitet, so vermochte sie, gerade so wie das bei dem Gemenge der Lösungen von Ammoniak- und Eisenalaun gefunden wurde, unter keinen Umständen die Componenten anzuätzen, sondern setzte auf ihnen kleine Fortwachsungen, und beim Schütteln außerdem noch eine Anzahl neu ausgeschiedener Kryställchen ab.«

Vielleicht gehört hierher auch eine Beobachtung, welche ich bei Mischungen von Salmiak und Cadmiumchlorid machte, dass nämlich Krystalle des Doppelsalzes von Mischkrystallen der beiden Substanzen aufgezehrt werden, obschon zu vermuthen ist, dass diese Mischkrystalle aus Salmiak und Doppelsalz zusammengesetzt sind. (O. L. 1885.)

Guthrie (1875) macht darauf aufmerksam, dass Krystalloide (amorphe Körper) sich nicht nur in jedem Verhältnis in Wasser lösen, sondern dass auch kein Colloid ein anderes beim Zusammenmischen niederschlägt. Es erscheint indess fraglich, ob diese Sätze allgemein Gültigkeit haben.

Bei der ersten Erwähnung der Bildung von Mischkrystallen wurde die Analogie mit der Bildung von Schichtkrystallen hervorgehoben. Ein Chromalaunkrystall wächst in Lösung von Thonerdealaun weiter, wenn diese den Sättigungspunkt in Bezug auf ihn erreicht, ebenso umgekehrt Thonerdealaun in Chromalaunlösung. Wächst nun ein Mischkrystall beider Alaune in gemischter Lösung, so wäre entsprechend anzunehmen, dass die Lösung, als Lösung von Chromalaun betrachtet, gesättigt sei in Bezug auf Thonerdealaun und umgekehrt, als Lösung des letzteren betrachtet, gesättigt sei in Bezug auf Chromalaun. Dann eben würden beide Substanzen durcheinander an dem gleichen Krystall sich ansetzen und so einen Mischkrystall bilden können.

Wie nun eben gezeigt wurde, trifft beides nicht zu, nicht einmal für den Fall, dass man die Lösung dadurch hergestellt hat, dass das Lösungsmittel längere Zeit mit einem Ueberschuss der beiden Substanzen in Berührung gehalten wurde. Sowohl ein Chromalaun- wie ein Thonerdealaunkrystall, in eine so bereitete Lösung eingebracht, wurden angeätzt. Ferner zeigt sich z. B., dass eine nur sehr wenig Chromalaun enthaltende Lösung Mischkrystalle ausscheidet, dass sie also, als Lösung von Chromalaun betrachtet, in Bezug auf diesen gesättigt sein müsste.

Die Löslichkeit des Chromalauns in der Lösung des Thonerdealauns müsste also in gleichem Maße abnehmen, wie der Gehalt an letzterem zunimmt.

Offenbar liegen hier Verhältnisse vor, welche die Annahme, dass Mischkrystalle eine Art äußerst feinkörniger Schichtkrystalle seien, als sehr gewagt erscheinen lassen. Aehnliche Schwierigkeiten treten noch mehrfach hervor.

Wenn Mischkrystalle nur Schichtkrystalle mit äußerst feiner, nicht wahrnehmbarer Struktur sind, so erscheint es wahrscheinlich, dass die physikalischen Eigenschaften oder Constanten, z. B. Dichte, spezifische Wärme, Brechungsexponenten etc., im Allgemeinen entsprechend dem Mischungsverhältnis der beiden Substanzen Mittelwerthe der Eigenschaften der beiden Componenten sein werden.

Dass auch dies nicht genau zutrifft, beweisen schon die oben erörterten optischen Anomalien, da selbst Mischungen isotroper Körper doppeltbrechend werden können, also Brechungsexponenten erhalten, die nicht genau das Mittel der Bestandtheile sind. Nichtsdestoweniger nimmt Mallard (1880) an, dass dies im Allgemeinen der Fall sei und findet seine Berechnungen (über welche ich in der Zeitschr. f. Kryst. VI, p. 612, 1882, referirte) in bestimmten Fällen bestätigt.

In Uebereinstimmung damit stehen ältere Beobachtungen von Sénarmont und Tschermak (1871), sowie die Beobachtungen von Wyrouboff (1880), dass der optische Axenwinkel einer Substanz durch successive Beimischung einer zweiten allmählich in denjenigen der zweiten Substanz übergeht, und Dufet (1878 und 1880) fand, dass sich die Brechungsexponenten der Mischkrystalle von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat, sowie von Magnesium- und Zinksulfat als arithmetische Mittel vorausberechnen lassen und dass dem entsprechend die hiernach berechneten optischen Axenwinkel mit den beobachteten wohl übereinstimmen.

Fock (1880) gelangt dagegen zu anderen Resultaten.

»Bei der ersten Mischungsreihe, der von Kalium- und Thalliumalaun, hat sich herausgestellt, dass die Aenderungen des Brechungsexponenten nicht proportional mit dem Gehalt an Aequivalenten von Thalliumalaun erfolgen; einige Mischungen zeigen vielmehr Brechungsexponenten, welche außerhalb der durch die reinen Salze vorgeschriebenen Grenzen liegen.

»Bei der Mischungsreihe von Strontium- und Bleihyposulfat scheint, wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen, die Aenderung der beiden Brechungsexponenten proportional mit der Aenderung der chemischen [Zusammen]setzung vor sich zu gehen. Es ist dies um so bemerkens[werther, al]s wir es hier mit zwei Substanzen von verschiedener opti[scher Orientie]rung zu thun haben.

»Bei der dritten Mischungsreihe sind die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werthen aller drei Hauptbrechungsexponenten so groß, dass man hier wohl nicht von einem Gesetz, wie es Herr Dufet postulirt hat, sprechen kann. . . . .

»Es ist nicht schwierig, von der Mischung von unterschwefelsaurem Blei und Strontium große Krystalle zu erhalten; leider sind sie aber dann, wie ich wiederholt fand, chemisch zu inhomogen. Dies kann man leicht in folgender Weise constatiren: Man bestimmt zunächst den Brechungsexponenten an der natürlichen Basis und schleift dann soviel ab, dass der Krystall auf die Hälfte seiner Dicke reducirt ist; an der so erhaltenen künstlichen Basis, welche die Zusammensetzung im Innern des Krystalls repräsentirt, bestimmt man dann abermals den Brechungsexponenten. Die Differenzen der so erhaltenen Werthe betrugen bei einigen Mischungen, bei denen freilich die Lösung fast ganz verdunstet war, mehrere Stellen der zweiten Decimale. Mit solchen Krystallen war natürlich nicht zu operiren.«

Eine eingehende Untersuchung darüber, ob den optischen Anomalien auch Anomalien der Krystallform entsprechen, wurde auf Veranlassung von Klocke von Brauns (1887) ausgeführt. Er gelangt zu dem Resultate: »dass ein Unterschied zwischen den Winkeln der einfach- und doppeltbrechenden regulären Krystalle nicht besteht« und fügt noch bei, dass auch bezüglich der doppeltbrechenden Krystalle in der Literatur einige Angaben vorhanden sind, welche zeigen, dass auch bei diesen das Gesetz sich bestätigt.

So konnte Rumpf bei Apophyllit trotz der sorgfältigsten Messungen nicht die geringste Abweichung der Prismenwinkel von ihrem normalen Werth 90° constatiren; die Pyramidenwinkel aber hatten stets schwankende Werthe. Ebenso ist bei dem häufig optisch anomalen Turmalin der Prismenwinkel stets genau 120°, während dagegen die Rhomboederwinkel schwanken.

Auch die Krystallform der Mischkrystalle lässt sich, wie bereits Groth*) (1868) und Rammelsberg nachgewiesen haben, nicht zum voraus aus der Zusammensetzung berechnen. Dies bestätigen auch die Untersuchungen Arzruni's über den Einfluss isomorpher Beimengungen auf die Krystallgestalt des Cölestins, bei welchem sich kein einfaches Gesetz zwischen Winkeländerung und Calciumgehalt ergab.

Dass ferner der Habitus der Mischkrystalle im Allgemeinen wesentlich von dem der reinen Krystalle abweicht, erscheint nach dem, was früher über die Veränderlichkeit des Habitus mit der Zusammensetzung der Lösung bemerkt wurde, nicht besonders merkwürdig.

---

*) Beiträge zur Kenntnis der überchlorsauren und übermangansauren Salze.

v. Hauer (1878) äußert sich hierüber:

»In den [illegible] aus Mischungen der Doppelsulfate der Magn gruppe und in jener der Vitriole ist es durchaus nicht immer die ü wiegendere Quantität der einen, welche maßgebend ist für die F des Mischungskrystalls. Nur bei sehr großem Ueberschuss einer V bindung im Gemische zeigt sich, dass die resultirenden Krystalle typischen Habitus dieser annehmen. Gemenge der Doppelsulfate Eisens mit irgend einem andern der hierhergehörigen aus der Magn gruppe liefern, wenn auch erstere in nicht äquivalentem quantitat Verhältnisse vorhanden sind, stets Krystalle von der Form, die i im isolirten Zustande eigen ist. Die Gestalt der Eisen-, Kalium- Ammoniumsulfate erweist sich hervorragend dominirend. In Mischli krystallen aus Magnesiumkaliumsulfat und dem analogen Zinksulfat ersch die typische Form jeder einzelnen Verbindung verschwunden, sie re sentiren nur eine sehr einfache sechsflächige Gestalt, wenn die relat quantitativen Verhältnisse der componirenden Verbindungen nicht erheblich verschieden sind. Dieses letztere Verhalten zeigen viele stalle aus Mischungen von Verbindungen der gedachten Gruppe. R tirende Krystalle aus Mischungen der Vitriole zeigen durchweg fläc ärmere Krystalle, als die componirenden Verbindungen für sich.«

Nach Klocke (1878) zeigt sich auch ein eigenthümliches Verh der Mischkrystalle beim Anätzen.

»Wider Erwarten stellte sich dabei heraus, dass Krystalle, w zwei Alaunarten gleichzeitig enthielten, in der gesättigten Lösung an Alaune keine Aetzfiguren erhielten, sondern unregelm angefressen wurden. ....

Ich stellte die gemischten Alaune in der Weise dar, dass ic betreffenden beiden Salze in großem Ueberschuss in warmes W brachte, die Lösung unter Umrühren bis auf einige Grade über Temperatur des Laboratoriums erkalten ließ, dann abfiltrirte und ruhig bei Seite stellte, bis sie die Temperatur desselben vollständig genommen hatte. Dabei war dann eine Anzahl kleiner Krystalle a schossen, die im Verlaufe von 1—2 Tagen durch die Verdunstung Lösung eine passende Größe erreichten. Von den vier Alaunarten:

1) Kali-Thonerde-Alaun,
2) Ammoniak-Thonerde-Alaun,
3) Kali-Chrom-Alaun,
4) Ammoniak-Eisen-Alaun

stellte ich auf diese Weise Mischkrystalle aus 2 und 4, 1 und 3, 1 2, 1 und 4 dar, und brachte diese Krystalle in die gesättigten Lösu der obigen vier reinen Alaune. Mit einer einzigen Ausnahme (näm der Mischung 1—2 in der Lösung von 4, wobei normale Aetzfig

annehmen, dass der beigemengte Chrom-Alaun durch den vorherrschenden Kali-Alaun in den Krystallen vor dem Herauslösen durch die Kali-Alaunlösung beschützt wurde, oder dass es sich hier nur um Herauslösen vereinzelter Moleküle handelt, was sich der direkten Beobachtung entzieht.

»Diese Versuche zeigen, dass eine mäßige Beimischung eines andern Alaunes in den Krystallen dieselben nicht erheblich beeinflusst und die Entstehung der Aetzfiguren beim Einlegen in gesättigte isomorphe Lösungen nicht für alle Fälle zu verhindern im Stande ist.«

Wenn, wie oben nachgewiesen, die chemische Constitution einer Lösung bei Temperaturänderungen wesentliche Modifikationen erleiden kann, so ist schon a priori klar, dass die Temperatur auch auf die Constitution von Mischkrystallen von Einfluss sein muss, welche sich aus verschieden warmen gemischten Lösungen ausscheiden, und dass, wenn während des Wachsthums eines Mischkrystalls solche Temperaturänderungen stattfinden, ganz entsprechend auch die successive angelagerten neuen Schichten Verschiedenheiten zeigen werden, so dass kein homogener Krystall entsteht, sondern ein Gebilde von schaligem Aufbau, ähnlich den früher besprochenen, welche durch wechselnde fremde Zusätze zur krystallisirenden Lösung erhalten wurden. Es kann auch der Fall eintreten, dass die Lösung bei hoher Temperatur fast oder ganz reine Krystalle der einen Substanz absondert und diese erst bei sinkender Temperatur sich allmählich mit einer Rinde von Mischsubstanz umkleiden. Einige Beispiele sind:

1) Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid mit Chrysoidinchlorhydrat. — Tetramethylammoniumjodid krystallisirt in tetragonalen Prismen combinirt mit Basis und Pyramide, welche von oben in der Richtung der Hauptaxe gesehen Aehnlichkeit mit regulären Würfeln zeigen, deren Ecken durch Oktaederflächen abgestumpft sind. Zuweilen fehlen auch diese abstumpfenden Flächen, so dass die Krystalle als vollkommene Quadrate erscheinen. Hat man die Lösung mit etwas salzsaurem Chrysoidin versetzt, so zeigt sich, sobald mit fortschreitender Abkühlung der Lösung die Wachsthumsgeschwindigkeit geringer wird, eine eigenthümliche Störung der äußeren Form, welche darin besteht, dass sich auf der Oberfläche höckerige Auswüchse bilden, welche sich schließlich zu kleinen Stäbchen verlängern. Dieselben sind nicht mehr völlig farblos, wie die ursprünglichen Krystalle, sondern blass gelb gefärbt und die Färbung wird an den sich neu ansetzenden Theilen immer intensiver, bis schließlich die äußersten sich ansetzenden Schichten ebenso intensiv gefärbt sind, wie das reine Chrysoidinchlorhydrat selbst. Gleichzeitig mit der Zunahme der Intensität der Färbung beobachtet man auch eine in gleichem Maße fortschreitende Verringerung des Durchmes-

sers der Stäbchen (Fig. 297), welche außerdem von einer Zunahme der Wachsthumsgeschwindigkeit begleitet ist. Man sieht die Stäbchen, je mehr sie sich verjüngen, trotzdem die Temperatur fast völlig constant bleibt, rascher und rascher wachsen, bis sie schließlich in äußerst feine Haare (Trichiten) auslaufen, deren Wachsthum so rapid ist, dass es sich völlig der Beobachtung entzieht. Schließlich bietet der Krystall einen

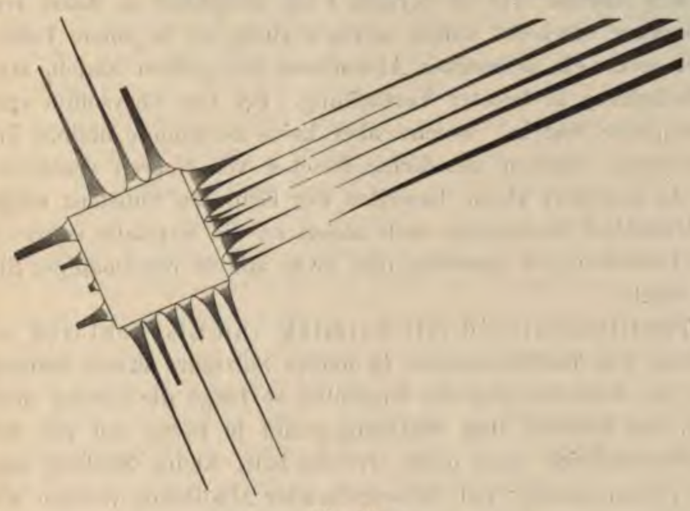


Fig. 297.

Anblick, als wäre er ringsum mit dichten und langen Büscheln von Haaren bedeckt, welche auf den Flächen desselben genau normal aufgewachsen sind. Skelette, welche auf einer Prismenkante aufliegen, besetzen sich in der Regel äußert dicht mit Trichiten, welche der Hauptaxe parallel sind, also senkrecht zur Basis stehen. Zuweilen beobachtet man auch zwischen der ursprünglichen farblosen Substanz und der später angesetzten gefärbten eine deutliche Trennungsebene, doch nimmt auch in solchen Fällen die Intensität der Färbung gegen das dünnere Ende hin stetig immer mehr und mehr zu. Bei einem auf einer Prismenfläche liegenden Krystall zeigte sich eine zur Axe senkrechte Behaarung, der Krystall selbst war intensiv gelbroth. Allmählich tritt an den Haaren eine Veränderung ein, insofern die feinsten und am stärksten gefärbten Theile der Haare sich wieder auflösen, so dass schließlich die etwas dickeren und blasseren Enden vollständig von den früheren Krystallen getrennt erscheinen und nur noch durch ihre regelmäßige Lagerung die einstige Verbindung mit denselben und ihre Entstehungsart andeuten. Wird erwärmt bis zur Auflösung und aufs Neue abgekühlt, so erscheinen die Haare in früherer Weise wieder. Krystalle mit glatten Flächen sind nicht zu erzielen. Bei Zusatz von viel Chry-

soidin entstehen breitere gelbe Nadeln, nicht mehr die äußerst feinen Haare, doch scheinen beide der Substanz nach identisch zu sein, da ein stetiger Uebergang stattfindet.

Tetraäthylammoniumjodid krystallisirt ebenfalls tetragonal, die Pyramide ist aber nur zur Hälfte ausgebildet. Bei Zusatz von salzsaurem Chrysoidin entsteht um die Krystalle eine doppeltbrechende gelbe Rinde, welche sich ebenso wie im vorigen Falle allmählich in Haare zerfasert. Der Uebergang erscheint indess weniger stetig als in jenem Falle, d. h. es findet mehr ein orientirtes Anwachsen der gelben Nadeln statt, als eine Beimischung in feinster Vertheilung. Bei viel Chrysoidin entstehen dicke rothgelbe Nadeln, welche aber keine bestimmte äußere Umgrenzung besitzen, sondern als dichte Büschel von Haaren erscheinen, in welche da und dort kleine Lamellen der farblosen Substanz eingestreut sind. Allmählich sieht man auch außen an die Krystalle solche nahezu farblose Lamellen sich ansetzen und zwar alle in regelmäßiger Stellung. (O. L. 1885.)

2) Thalliumchlorid mit Salmiak und Eisenchlorid. — Wird der Lösung von Thalliumchlorid in heißer Salzsäure etwas Salmiak beigemischt, so scheiden sich die Krystalle, so lange die Lösung noch heiß ist (d. h. der Salmiak den Sättigungspunkt in Bezug auf die Krystalle des Thalliumchlorids noch nicht erreicht hat), kleine Skelette aus, wie aus der reinen Lösung; mit fortschreitender Abkühlung werden sie stetig dicker und gleichen schließlich völlig den gewöhnlichen Skeletten des Salmiaks, so dass offenbar Mischung in jedem Verhältnis möglich ist.



Fig. 298.

Wird der Lösung von Thalliumchlorid außer Salmiak auch Eisenchlorid zugesetzt, so bilden sich, so lange die Lösung noch heiß ist, fast farblose Würfel aus, mit sinkender Temperatur erscheint dann fast plötzlich die gelbe Färbung, so dass die meisten Krystalle einen weißen Kern und eine diesen umhüllende gelbe Rinde aufweisen (Fig. 298). Erwärmt man etwas und lässt wieder erkalten, so setzt sich an die gelben Krystalle eine farblose Rinde an. (O. L. 1885.)

3) Kali- und Natronsalpeter. — Mischt man heiße Lösungen von KNO_3 und $NaNO_3$, so scheiden sich beim Erkalten erst scharfe, natronreiche Rhomboeder aus, an welche sich dann die dreistrahligen kalireichen Mischkrystalle regelmäßig orientirt ansetzen. (O. L. 1885.)

Auch hinsichtlich der Zusammensetzung von Mischkrystallen existiren hiernach mit der Temperatur sich ändernde Gleichgewichtszustände, deren nähere quantitative Untersuchung natürlich nur auf analytischem Wege geschehen kann.

Nach den vorliegenden mikroskopischen Beobachtungen kann man

zweckmäßig drei (nicht prinzipiell, sondern nur dem Grade nach) verschiedene Fälle unterscheiden, die etwa in folgender Weise kurz beschrieben werden können, falls man Mischkrystalle als mechanische Mischungen auffasst.

1) Wenn eine Substanz *A* aus heiß gesättigter, erkaltender Lösung auskrystallisirt, die eine zweite krystallisirbare Substanz *B* enthält, so kann bei fortschreitendem Sinken der Temperatur ein Punkt eintreten, bei welchem auch die Substanz *B* ihren Sättigungspunkt in Bezug auf die Krystalle von *A* erreicht, noch bevor ihr eigener Sättigungspunkt (d. h. der für einen *B*-Krystall) erreicht ist. Es beginnen dann an den wachsenden Krystall neben solchen von *A* auch Theilchen von *B* sich abzulagern, ebenfalls in regelmäßig orientirter Stellung und in um so höherem Maße, je mehr durch ferneres Sinken der Temperatur der Sättigungspunkt in Bezug auf *A* überschritten wird. Ist *A* farblos, *B* gefärbt, so werden sich also in diesem Falle die Krystalle von *A* mit einer immer dunkler werdenden Schicht von Mischsubstanz umrinden, deren äußere Umgrenzung aber durchaus mit den Symmetrieverhältnissen des Krystalls in Uebereinstimmung bleibt. Im Allgemeinen wird nun schließlich ein Punkt erreicht, bei dem die Lösung, als Lösung von *B* betrachtet, ihren Sättigungspunkt in Bezug auf *B* erreicht. Abgesehen von Uebersättigung treten nunmehr neben den Mischkrystallen von *A* reine Krystalle von *B* auf. Die Mischung von *A* und *B* kann also nicht in jedem Verhältnisse erzielt werden, sondern nur bis zu dem, welches bei dem eben erwähnten Temperaturpunkte stattfindet oder nur wenig darüber. Ein Beispiel für diesen Fall würde etwa die Mischung von Salmiak mit Eisenchlorid-Chlorammonium bilden.

2) Es kann der Fall eintreten, dass vor Erreichung des Sättigungspunktes für *B* die Lösung, als Lösung von *A* betrachtet, gesättigt wird in Bezug auf Krystalle von *B*. Dann wird sich *B* natürlich nicht rein ausscheiden, sondern ebenfalls in Mischkrystallen, die aber vorwiegend *B* enthalten, während die zuerst ausgeschiedenen Krystalle reicher an *A* sind. Enthält die Lösung nicht so viel *B*, dass dieser Punkt erreicht werden könnte, so scheidet sie nur *A*-reiche Mischkrystalle aus, ist umgekehrt *A* nur in sehr geringer Menge vorhanden, so werden nur *B*-reiche Mischkrystalle erhalten. Ein Beispiel für diesen Fall bietet die Mischung überchlorsaures und übermangansaures Kali und, mit einiger Complikation, die Mischung Salpeter und salpetersaures Ammoniak. Das Mischungsverhältnis der Stoffe bei den Grenzgliedern der Reihe scheint von der Natur des Lösungsmittels nicht wesentlich abhängig zu sein, so dass auch aus gemengten Schmelzflüssen dieselben beiden Grenzformen erhalten werden.

3) In dem eben besprochenen Falle bilden sich zwei Serien von

Mischkrystallen, ausgehend von den reinen Substanzen und endigend mit Mischkrystallen, von welchen die einen vorwiegend *A*, die andern vorwiegend *B* enthalten. Es lässt sich nun leicht denken, dass diese Serien sich in einem bestimmten Falle so weit fortsetzen, dass die Endglieder gleich werden. In solchen Fällen wird es also möglich sein, eine völlig ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen herzustellen, so wie man es von den isomorphen Körpern früher allgemein annahm. (O. L. 1887.)

13. Umwandlung befeuchteter Körper.

a) Irreversible Umwandlung.

Bereits oben (pag. 535 u. ff.) wurde eingehend beschrieben, wie zwei Modifikationen eines festen Körpers, von welchen die eine stabil, die andere labil ist und überhaupt ein stabiler und ein labiler Körper oder ein Gemenge von solchen sich verhalten, wenn sie sich in Lösung nebeneinander befinden, z. B. mit einem Lösungsmittel befeuchtet sind. Die labile chemische Verbindung wird dann stets bald rascher, bald langsamer durch die stabile aufgezehrt.

Man kann nun fragen, welchen Einfluss übt eine Temperaturerhöhung auf eine derartige Umsetzung fester Körper unter Vermittelung eines Lösungsmittels?

Die Erfahrung lehrt, dass in allen bis jetzt bekannten Fällen die Temperaturerhöhung die Umsetzung begünstigt, vorausgesetzt, dass sie eine nicht umkehrbare ist. Es geht dies in den meisten Fällen sogar so weit, dass die stabile Modifikation, wenn sie noch nicht vorhanden ist, bei Temperaturerhöhung ganz von selbst entsteht, d. h. dass die Uebersättigung der Lösung in Bezug auf dieselbe mit der Temperatur rasch zunimmt; ja bei solchen Körpern, welche sich in einen festen Körper und eine Flüssigkeit spalten, genügt sogar die einfache Erhitzung im festen Zustande, um dieselbe hervorzurufen. Einige Beispiele sind:

1) D i c h l o r h y d r o c h i n o n d i c a r b o n s ä u r e. — Bereits Herr H a n t z s c h beobachtete eine weiße und eine grüne Modifikation dieser Substanz, welche er mich näher zu untersuchen beauftragte. Das ursprüng-
he Präparat bestand aus grünen Krystallen. Wurden dieselben auf dem
ktträger des Mikroskops trocken oder in Lösung erhitzt, so wurden
rblos, wobei sich da und dort zunächst farblose Flecken bildeten,
ch rasch immer weiter ausbreiteten, bis die ganze grüne Masse
rt war. Es ergab sich schließlich, dass diese farblosen Flecken
wasserärmeren Verbindung waren, die sich, sämmtlich
ng und parallel dem ursprünglichen Krystall, in dem-

selben ausbildeten und ihn unter Entweichen von Wasser aufzehrten. Beim Abkühlen wurde der Vorgang nicht rückgängig, selbst nicht nach mehreren Wochen.

2) Salzsaures Monomethyldioxychinolin. — Die Substanz krystallisirt aus der heiß gesättigten, mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung, wie Hr. Valeur, dem ich das Präparat verdanke, zuerst beobachtete, in zwei durch Wassergehalt verschiedenen Modifikationen: hellgelben Nadeln und dunkler gelben Blättchen. Man kann das Auftreten dieser Modifikationen leicht auch bei mikroskopischen Präparaten beobachten, doch beansprucht die Ausbildung der Krystalle ziemlich lange Zeit. Beschleunigt man die Ausscheidung, so treten gewöhnlich nur die Blättchen auf; bei langsamer Krystallisation erscheinen dagegen zuerst die Nadeln und nur ganz vereinzelt da und dort Blättchen, welche sich anfänglich scheinbar den Nadeln gegenüber ganz indifferent verhalten. Bei längerem Verweilen der Krystalle in Lösung sieht man jedoch deutlich die Blättchen, einen Hof um sich bildend, die Nadeln anfressen und schließlich werden letztere auf solche Art durch die Blättchen völlig aufgezehrt.

Es scheint, dass die labile nadelförmige Modifikation auch in Lösung noch bemerkenswerthe Stabilität besitzt, denn bringt man die Nadeln durch vorsichtiges Erwärmen zum Auflösen und kühlt alsbald wieder ab, so krystallisiren aus der Lösung die Nadeln unverändert und sehr rasch. Erhitzt man dagegen zu stark und lässt dann abkühlen, so erscheinen zunächst nur die Blättchen, und selbst wenn man absichtlich einen nadelförmigen Krystall als Krystallisationserreger in die Flüssigkeit einsetzt, so wächst er nur langsam und es vergehen Stunden, bis sich die Nadeln in früherer Größe und Quantität neu gebildet haben. (O. L. unveröffentl. Beob.)

3) Dinitroparakresol. — Bei Krystallisation aus Schwefeläther traten neben den Krystallen der reinen Substanz mit nadelförmigem Habitus noch sehr dünn blätterartig ausgebildete Formen auf. Da diese bei Anwendung anderer Lösungsmittel nicht erhalten wurden, ist zu vermuthen, dass sie eine Molekularverbindung der Substanz mit dem Lösungsmittel seien. Waren beide Arten nebeneinander, so lösten sich allmählich die nadelförmigen vor den blätterartigen auf, was mit jener Vermuthung gut in Einklang steht. (O. L. 1881.)

4) Salzsaures Chrysoidin. — Herrn N. O. Witt, dem ich das Präparat verdanke, war es gelungen, durch Niederschlagen einer Lösung mit Salz eine labile, in schönen tetragonalen Pyramiden krystallisirende Modifikation dieses prächtigen Farbstoffes zu erhalten, indess nur ein einziges Mal. Die ersten Versuche, die ich anstellte, die Bedingungen ihrer Entstehung zu ermitteln, schlugen fehl. Durch Zufall wurde ich

später nochmals zu dieser Untersuchung geführt und fand nun, dass das Ziel sehr leicht zu erreichen ist, wenn man den durch Salzsäure oder Salzzusatz zur wässrigen Lösung erzeugten Niederschlag schwach (auf bestimmte Temperatur) erwärmt. Derselbe wandelt sich dann vollständig in die tetragonale Form um.

Der Niederschlag erscheint in Form zarter Häutchen, welche ähnlich wie z. B. Niederschläge von Schwefelmetallen eine körnige Struktur erkennen lassen, doch keine deutliche Unterscheidung der einzelnen Bestandtheile. Erwärmt man sehr schwach, so zieht sich der Niederschlag beträchtlich zusammen, bei raschem Erhitzen schmilzt er zu kleinen Tröpfchen, die bei weiterem Erwärmen zu der gewöhnlichen nadelförmigen, stabilen Modifikation erstarren. Erhitzt man nicht bis zum Schmelzen, so sieht man vereinzelt da und dort die tetragonalen Krystalle auftreten, welche rasch die umgebende Schicht des Niederschlags aufzehren, einen scharf abgegrenzten, fast farblosen Hof um sich erzeugend, welcher gegen die intensiv rothgelbe Masse sich sehr kräftig abhebt (Fig. 299). Erhitzt man etwas weiter, so lösen sich dieselben zu Tröpfchen und bei fortgesetztem Erhitzen krystallisiren diese zur stabilen Modifikation. Man hat hierin ein Analogon zu der Schmelzpunktdifferenz anderer Modifikationen.

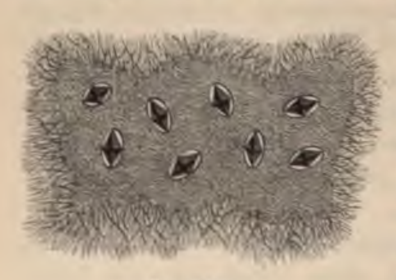


Fig. 299.

Erwärmt man den erst entstehenden Niederschlag nur schwach und kühlt dann alsbald wieder ab, so sieht man ebenfalls Krystalle auftreten, aber weder die nadelförmigen stabilen, noch die tetragonalen labilen, sondern äußerst feine, haarförmige (Trichiten), welche sich unmittelbar an die häutigen Reste des Niederschlags ansetzen (Fig. 299) und sich etwa den Wimperhaaren (Cilien) vergleichen lassen, wie sie sich bei Infusorien und anderen Organismen finden. Die meisten derselben erscheinen schlangenartig gebogen und gewunden, häufig sphärolithische Aggregate bildend. Aus Lösungen, welche etwas Alkohol enthalten, können sie größer erhalten werden. Es mag dahingestellt bleiben, ob der häutige Niederschlag selbst vielleicht ebenfalls nur ein dichter Filz solcher Trichiten ist oder wirklich amorph. Man darf wohl annehmen, dass die Trichiten eine dritte labile Modifikation des Chrysoidins darstellen, welcher gegenüber die labile, tetragonal krystallisirende stabil erscheint. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass eine Molekülverbindung mit Wasser vorliegt. (O. L. 1885.)

5) Monochlorkampher. — Cazeneuve (1882) fand, dass diese dem gewöhnlichen Kampher ähnliche weiche Substanz, welche einen

Schmelzpunkt von 100°—98° besitzt, beim Kochen in alkoholischer Kalilauge in einen härteren, bei 83°—84° schmelzenden Körper von derselben chemischen Zusammensetzung übergeht.

6) Cuprihydrat, in Gegenwart von Wasser erhitzt, verwandelt sich (nach Tommasi, 1884) bei 77° schnell in Kupferoxyd. Gegenwart von Na_2CO_3, KCl, $NaHO$ erniedrigt diese Temperatur, KBr, KCO_3, KJ erhöhen dieselbe. Bei Zumischung von $CaCl_2$, $MnSO_4$ und Zucker erfolgt die Wasserabspaltung selbst bei 100° noch nicht.

7) Rubin. — Fremy und Verneuil*) (1887) machten die Beobachtung, dass Thonerde, welcher Spuren von Chromsäure beigemischt sind, bei Erhitzung auf helle Rothgluth in schönen Rubinkrystallen krystallisirt, wenn man dafür sorgt, dass eine wenn auch nur sehr geringe Menge einer Fluorverbindung ($CaFl_2$) hinzutreten kann. Vermuthlich wirkt hierbei die geschmolzene Fluorverbindung als Lösungsmittel und unter Vermittelung desselben zehren die Rubinkrystalle die ursprünglich angewandte gewöhnliche Thonerde allmählich auf. Die Chromsäure spielt dabei nur die Rolle des Färbemittels, d. h. bildet mit den Thonerdekrystallen Mischkrystalle.

b) Reversible Umwandlung.

Wenn, wie oben erörtert, die Veränderlichkeit der Löslichkeit des Natriumsulfats zu erklären ist durch eine Aenderung der Constitution der Lösung mit der Temperatur, etwa in der Art, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge der Lösungen von Anhydrid und Hydrat darstellt und dass mit sinkender Temperatur das Mischungsverhältnis sich zu Gunsten des letzteren änderte, so dass alle beim Einbringen von Anhydrid entstandene neue Lösung sich fast vollständig in Lösung des Hydrats verwandelt, wodurch die Flüssigkeit, trotz der vielleicht geringer gewordenen physikalischen Löslichkeit des Anhydrids, im Stande ist, neue Mengen desselben aufzunehmen, die Lösung also nur noch scheinbar physikalisch, in Wirklichkeit chemisch ist; so kann man umgekehrt auch annehmen, dass die Löslichkeit des Hydrats mit steigender Temperatur abnorm zunehmen wird, indem auch dieses sich nicht rein physikalisch löst, sondern bei höherer Temperatur der größte Theil der entstandenen physikalischen Lösung sofort nach der Entstehung sich in Lösung des Anhydrids umwandelt. Es wird dann also, da die Löslichkeit des Anhydrids mit steigender Temperatur abnimmt, die des Hydrats dagegen zunimmt, schließlich ein Punkt kommen müssen, wo die beiden Löslichkeiten gleich werden: die Temperatur gleicher Lös-

*) Siehe auch Frémy und Verneuil, Compt. rend. 1888, CVI, 565, und Des-Cloizeaux, Compt. rend. 1888, CVI, 567.

lichkeit. Würde man die Curven der Löslichkeit construiren, so würde die eine Curve fallen, die andere steigen, und der Punkt, wo sich beide treffen, hätte zur Abscisse die Temperatur gleicher Löslichkeit.

Denkt man sich in derselben Lösung neben einander einen Krystall des Anhydrids und einen des Hydrats, während die Temperatur constant auf diesem ausgezeichneten Punkte gehalten wird, so wird keinerlei Veränderung eintreten, eben weil die Löslichkeit gleich ist*).

Wird nun die Temperatur aber auch nur ein wenig unter den ausgezeichneten Punkt erniedrigt, so strebt das Anhydrid eine concentrirtere Lösung zu erzeugen als das Hydrat, und in Folge davon wird allmählich, gemäß dem früher Besprochenen, das Anhydrid durch das Hydrat aufgezehrt; umgekehrt wird eine auch nur geringe Steigerung der Temperatur über den Punkt gleicher Löslichkeit die umgekehrte Erscheinung, die Aufzehrung des Hydrats durch das Anhydrid, veranlassen.

In der That beobachtete bereits de Coppet (1874), dass sich das wasserhaltige Natronsulfat über einer Temperatur von 33° in wasserfreies Salz und Lösung zerfällt, während dagegen bei 33° sich die beiden Salze das Gleichgewicht halten. Aus übersättigten Lösungen unter 33° konnte er beide Salze erhalten, und man würde wohl, wenn man beide einander in Lösung nahe bringt, eine allmähliche Aufzehrung des Anhydrids durch das Hydrat beobachten können.

Löwel (1850, 1853 und 1857) zeigte, dass man bei derselben Temperatur zwei verschiedene gesättigte Lösungen erhalten kann, je nachdem man Glaubersalz oder Monohydrat in Wasser auflöst; bei der Umwandlungstemperatur wird der Procentgehalt beider Lösungen gleich.

Auf die Existenz einer solchen Umwandlungstemperatur bei manchen wasserhaltigen Salzen und ähnlichen Verbindungen wurde ich zuerst aufmerksam durch meine Beobachtungen des Krystallwachsthums mittelst des heizbaren Mikroskops (1877), nachdem ich durch die Untersuchung der Umwandlungserscheinungen bei salpetersaurem Ammoniak und andern Körpern mit mehreren Modifikationen, welche, wenn sich die Krystalle in gesättigter Lösung befinden, ganz ähnliche umkehrbare Auf-

*) Bestände der Gleichgewichtszustand der Sättigung, wie Pfaundler annimmt, in fortwährender Compensation von Lösung und Wachsthum der Krystalle, so wäre allerdings zu erwarten, dass die Wachsthumsgeschwindigkeit von Einfluss wäre, insofern nicht allein jeder Krystall fortwährend seine Form ändern müsste durch Fortwachsen in den Richtungen maximalen Wachsthums und Auflösung in denjenigen minimalen Wachsthums, sondern es müsste auch allmählich derjenige von beiden Krystallen, welcher die größere Wachsthumsgeschwindigkeit besitzt, bei der Temperatur gleicher Löslichkeit den andern aufzehren, was den folgenden Ausführungen widerspricht, weshalb die Annahme Pfaundler's wenig Wahrscheinlichkeit zu haben scheint. Siehe auch die Theorie von Curie, Bull. soc. min. **8**, 145, 1885, und oben pag. 301.

zehrungserscheinungen zeigen, veranlasst worden war, alle mir gerade zu Gebote stehenden Substanzen daraufhin zu untersuchen. Die Aehnlichkeit beider Phänomene war eine so große, dass ich nicht selten in Verlegenheit war, zu entscheiden, ob es sich um Abspaltung von Krystallwasser, respektive Aufnahme von solchem oder Uebergang in eine andere physikalisch isomere Modifikation handle. Diese sehr weit gehende Analogie war für mich der Anlass zur Aufstellung der Theorie der physikalischen Isomerie, wie bereits oben (pag. 605) angedeutet wurde. Nachfolgend gebe ich noch einige weitere Beispiele, an welchen theils von mir, theils von anderen Beobachtern diese Umwandlungserscheinungen näher studirt worden sind.

1) Eisenchlorür. — Aus heißer Lösung entstehen die gewöhnlichen monosymmetrischen tafelförmigen Krystalle. Lässt man solche Krystalle auf einem Objektträger möglichst groß auswachsen, was längere Zeit in Anspruch nimmt und erhitzt dann sehr rasch durch Untersetzen der kleinen Flamme, so sieht man, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht ist, plötzlich an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit ein Zerfallen der Krystalltafel in kleinere Kryställchen des wasserärmeren, gleichfalls monosymmetrischen Salzes eintreten (Fig. 300). Beim Abkühlen bildet sich die wasserreiche Substanz aufs Neue, während die wasserärmeren Kryställchen verschwinden, d. h. aufgezehrt werden. (O. L. 1877.)

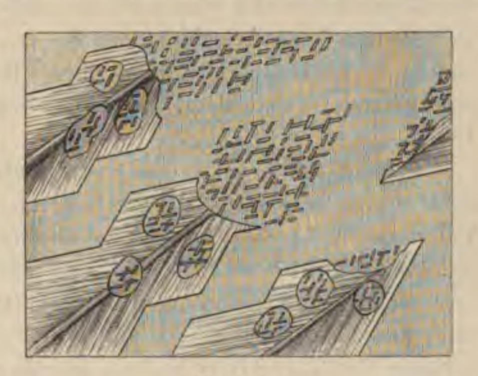


Fig. 300.

2) Manganchlorür. — Aus der nur wenig erwärmten Lösung dieses Salzes bilden sich große monosymmetrische Tafeln, welche beim Erhitzen ähnlich wie die des Eisenchlorürs in nadelförmige Kryställchen einer wasserärmeren Verbindung zerfallen. (O. L. 1883.)

3) Nickelchlorür. — Dieses Salz bildet mit Wasser drei Molekülverbindungen in verschiedenen Verhältnissen. Die wasserärmste erscheint bei der Krystallisation aus heißer Lösung auf dem Objektträger in Form sehr feiner monosymmetrischer Nädelchen, diejenige mit mittlerem Wassergehalt in Form fast regulär sechseckig umgrenzter Tafeln, die aber ebenfalls dem monosymmetrischen System angehören, die wasserreichste endlich besitzt weit größeres Krystallisationsvermögen, als die beiden vorigen und erscheint in relativ sehr großen massigen Krystallen. Auch diese sind monosymmetrisch. Werden die sechsseitigen Tafeln

oder die wasserreichsten Krystalle rasch erhitzt, so zerfallen sie beide in Aggregate der feinen Nädelchen und bilden sich umgekehrt beim Abkühlen der Lösung wieder aus diesen zurück. Besonders bemerkenswerth ist dabei, dass man eigentlich erwarten sollte, dass die großen wasserreichsten Krystalle zunächst in sechsseitige Blättchen und erst diese in die Nädelchen zerfallen würden, dass aber in Wirklichkeit die Blättchenform übersprungen wird. Beim Abkühlen bilden sich zwar die Blättchen unter Aufzehrung der Nädelchen, doch nur sehr langsam, also bei längerem Stehen der Lösung. (O. L. 1883.)

4) Kobaltchlorür. — Zeigt ebenso wie Nickelchlorür drei Molekülverbindungen mit Krystallwasser. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Krystalle sehen denen des Nickelchlorürs, abgesehen von der Farbe, sehr ähnlich. Beim Erhitzen zerfallen sie in ein Aggregat von Kryställchen der wasserarmen, nadelförmigen Verbindung und bilden sich daraus beim Abkühlen von Neuem. Die Verbindung mit mittlerem Gehalt an Krystallwasser ist in ihrem Habitus nur wenig von der wasserreichsten verschieden und zerfällt ebenso wie diese. (O. L. 1877 und 1883.)

Früher fasste man die Farbenänderung der Kobaltchlorürkrystalle beim Erwärmen nach Untersuchungen von Bersch (1867) als durch Umwandlung in eine isomere Verbindung bedingt auf. In neuester Zeit bemühte sich Potilitzin (1884), die Zusammensetzung der verschiedenen wasserhaltigen Verbindungen zu ermitteln und gelangte zu dem Resultate, dass das zwischen 50° und 100° sich bildende Salz die Zusammensetzung $CoCl_2 + 2H_2O$ besitzt, das über 100° entstehende dunkelviolette die Zusammensetzung $CoCl_2 + H_2O$.

5) Chlorbaryum. — Aus heißer, reiner, wässriger Lösung entstehen schöne, fast quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken. Enthält aber die Lösung viel Salzsäure, so erscheinen zunächst Krystalle von fast gleicher Form, aber geringeren Dimensionen und anderem Habitus, insofern die Tafeln sich mehr oder minder langgestreckt rechteckig ausbilden. Auf den ersten Blick fällt die Unterscheidung beider Arten von Krystallen, welche muthmaßlich durch Wassergehalt verschieden sind, schwer, doch lehrt eine längere Beobachtung dieselben dadurch sicher unterscheiden, dass bei fortschreitender Abkühlung sich neben den länglichen Blättchen auch die quadratischen einfinden und die ersteren, sobald sie in deren Nähe gelangen, zur Auflösung bringen, sie aufzehren. (O. L. 1883.)

6) Chlorstrontium ergiebt ebenfalls zweierlei Krystallisationen von verschiedenem Wassergehalt, von welchen die wasserärmere der wasserreicheren des Chlorbaryums sehr gleicht. Die wasserreichere erscheint in Form hexagonaler Prismen. Erwärmt man, so werden diese

von den wasserärmeren Krystallen aufgezehrt, beim Erkalten umgekehrt. (O. L. 1883.)

7) Die Alaune. — E. Wiedemann (1882) beobachtete bei einer Untersuchung der Ausdehnung der Alaune mit Hülfe eines Dilatometers gewisse Diskontinuitäten der Ausdehnungscurve, welche durch eine Abspaltung von Krystallwasser bedingt waren. Bei Kaliumaluminiumalaun erfolgte eine plötzliche Contraktion bei ca. 50°, bei Eisenammoniumalaun bei 19°. Bei andern Alaunen trat nur eine Trübung der Gefäßwände ein. Ob bei denselben Temperaturen die Zersetzung wieder rückgängig werden kann, wurde nicht untersucht. (Vergl. auch pag. 612 Anmerk.)

8) Nickelsulfat, Zinksulfat, Magnesiumsulfat. — Auch diese Salze wurden analog wie das vorige von E. Wiedemann (1882) untersucht. Bei Nickelsulfat erfolgte Wasserabspaltung bei 65° unter Zunahme des Gesammtvolumens. Die Wiederaufnahme des Wassers beim Abkühlen erfolgte erst bei 30°. Bei den andern beiden Salzen wurden ähnliche Versuche in neuester Zeit von C. R. Schulze (1887) ausgeführt, auf welche nur verwiesen werden soll. Derselbe versuchte die Erscheinungen auch mittelst eines selbst ersonnenen heizbaren Mikroskops zu verfolgen, was ihm aber nicht gelang.

9) Kupferchlorid-Chlorammonium. — Aus gemischten Lösungen von Kupferchlorid und Salmiak krystallisirt bei gewissem Mengenverhältnis ein schönes Doppelsalz in tetragonalen Formen. Enthält die Lösung viel Kupferchlorid im Ueberschuss, so scheiden sich aus der noch heißen Lösung zunächst (wasserhaltige) Kupferchloridkrystalle aus, allmählich aber besetzen sich diese da und dort, insbesondere an den Spitzen, mit Kryställchen des Doppelsalzes, alsdann wachsen diese allein weiter und gleichzeitig lösen sich die Kupferchloridkrystalle wieder auf und verschwinden bald vollständig. (O. L. 1877 und 1883.)

Am besten erhält man eine Uebersicht über diese Verhältnisse, wenn man eine nur wenig Salmiak enthaltende Kupferchloridlösung in Contakt bringt mit einer nur wenig Kupferchlorid enthaltenden Salmiaklösung. Die Tafel IV zeigt nach photographischen Aufnahmen die hierbei auftretenden Krystallisationen unter der Annahme, dass rechts unten fast reines Kupferchlorid vorhanden sei, links oben fast reiner Salmiak. Links unten sieht man unförmliche Dendriten, entstanden durch Aufzehren der dort ursprünglich, d. h. bei höherer Temperatur gebildeten Kupferchloridnadeln durch das Doppelsalz, in der Mitte befinden sich reine Doppelsalzkrystalle und rechts oben sieht man Salmiakwachsthumsformen und Skelette, deren Aeste sich an den Spitzen mit regelmäßig orientirten Krystallen des Doppelsalzes besetzt haben. An einzelnen Stellen ist die Verbindung unterbrochen, da sich die Spitzen der Salmiakkrystalle in Folge einer Löslichkeitsanomalie wieder aufgelöst haben.

10) Kupferchlorid-Chlorkalium. — Aus einer heiß gesättigten Lösung des Gemenges beider Salze krystallisiren bei richtigem Mischungsverhältnis schöne tafelförmige Krystalle des Doppelsalzes. Werden diese in der Lösung erhitzt, so zerfallen sie ähnlich wie die vorbeschriebenen in Krystalle der beiden einfachen Salze, beim Abkühlen bildet sich umgekehrt das Doppelsalz aus den Bestandtheilen aufs Neue. (O. L. 1877.)

11) Magnesiumplatincyanür. — Die gewöhnlichen wasserreichen (7 aq) rothen Krystalle in gesättigter Lösung erhitzt, verwandeln sich in wasserärmere (5 aq) gelbe und bilden sich beim Abkühlen unter Aufzehrung der gelben wieder. Bei noch stärkerem Erhitzen kann man das noch wasserärmere (2 aq) farblose Salz erhalten, namentlich aus mit Alkohol versetzter Lösung.

Die Lösung scheint vorzugsweise das gelbe und farblose Salz zu enthalten, da sie, soweit geringe Mengen erkennen lassen, fast farblos ist. Es steht damit in Uebereinstimmung, dass die rothen Krystalle sich nur sehr langsam ausscheiden und große Neigung zur Sphärolithenbildung besitzen, was immer auf geringe Löslichkeit hinweist. (O. L. 1887.)

12) Wasserhaltiges und wasserfreies α-naphtylaminsulfosaures Natrium. — Wird ein Krystall der stabilen Modifikation in gesättigter Lösung rasch möglichst hoch erhitzt, so zerfällt er in feine tafelförmige Kryställchen einer wasserärmeren oder wasserfreien Modifikation, welche in der Regel zu sphärolithischen Büscheln verzweigt auftreten. Sie zehren die ursprüngliche Substanz bei fortgesetztem Erwärmen rasch auf und wachsen trotz steigender Temperatur selbst dann noch weiter, wenn die ursprüngliche Substanz verschwunden ist, so dass man auf einen in der Lösung sich noch weiter abspielenden Dissociationsprozess schließen muss, welcher lebhaft erinnert an die Verminderung der Löslichkeit mit steigender Temperatur beim wasserfreien schwefelsauren Natron. Lässt man die Temperatur übrigens über eine gewisse Grenze hinaus steigen, so verhalten sich die Krystalle wieder normal, d. h. die Wachsthumsgeschwindigkeit wird kleiner und kleiner, schließlich Null und negativ, d. h. die Krystalle lösen sich wieder auf. Genau das Gleiche geschieht beim Abkühlen der Lösung unter die Bildungstemperatur der Krystalle, wobei aber die Beobachtung meistens dadurch gestört wird, dass sich in der Nähe Krystalle der labilen wasserhaltigen Substanz bilden, durch welche die wasserfreie dann sehr rasch aufgezehrt wird. Letztere wird hierauf, wie erwähnt, ebenso rasch durch die stabile aufgezehrt. Das Präparat kann somit zu gleicher Zeit zur Beobachtung des »Aufzehrens« zwischen physikalisch isomeren Modifikationen, wie zwischen Molekülverbindungen mit verschiedenem Wassergehalt dienen und somit sehr gut die nahe Beziehung zwischen beiden Erscheinungen veranschaulichen. (O. L. 1887.)

13) Lithiumchlorid. — Aus heißer wässriger Lösung von reinem Lithiumchlorid krystallisiren scharfkantige, ebenflächige, reguläre Würfel, ähnlich wie aus einer Lösung von Chlornatrium. Dieselben treten nur vereinzelt auf und wachsen sehr langsam. Mit fortschreitender Abkühlung erscheint dann eine zweite, gleichfalls regulär krystallisirende Form, welche durchaus den bekannten Salmiakskeletten gleicht, so sehr, dass man sie, neben einander gelegt, kaum zu unterscheiden vermag. Berühren dieselben einen der erst ausgeschiedenen Würfel, so wachsen sie rasch um ihn herum, eine dichte Hülle bildend, ohne dass eine Umwandlung eintritt. Aus wasserfreiem Alkohol krystallisiren nur diese Würfel, sie sind also wasserfreies Lithiumchlorid. Aus einer unbedeckten Schicht heißer wässriger Lösung krystallisiren zuerst ebenfalls solche Würfel, bald aber ein dichter Filz der salmiakähnlichen Skelette. Erwärmt man dann, so zehren die Würfel die umgebende Schicht der Skelette auf, wie es in Fig. 301 dargestellt ist. Zieht die Lösung beim Erkalten Wasser an, so werden die Skelette von einer sehr unregelmäßigen, doppeltbrechenden, vermuthlich wasserreicheren Substanz aufgezehrt, wie es die untere Hälfte von Fig. 301 andeutet.



Fig. 301.

Das Auftreten der doppeltbrechenden Modifikation kündigt sich an durch das Abfallen der sekundären Aestchen der Skelette, was auf Zunahme der Löslichkeit mit sinkender Temperatur hinweist, d. h. auf eine in der Lösung stattfindende Umbildung der gelösten Substanz; denn Beimischung einer fremden Substanz erniedrigt den Sättigungspunkt einer Lösung, ähnlich wie den Erstarrungspunkt eines Schmelzflusses.

Die äußere Gestalt der doppeltbrechenden Krystalle ist sehr unregelmäßig, auch wenn sie sich ganz frei in der Lösung gebildet haben. Sie bilden Skelette, die etwa dornigem Gestrüpp zu vergleichen sind, in welches einzelne Blätter eingestreut sind. Eine der regelmäßigsten Formen, welche beobachtet wurden, ist in Fig. 301 unten rechts abgebildet. Das System scheint hiernach rhombisch zu sein und die Grundform eine plattgedrückte Pyramide. (O. L. 1885.)

14) Amidokresol. — Man erhält die Substanz aus Lösungen je nach der Temperatur in zwei verschiedenen Arten von Krystallen, die beide dem rhombischen System angehören. Die in der Wärme stabile Art hat nadelförmigen Habitus, die andere körnerartigen. Je nach der Temperatur löst sich die eine in Gegenwart der andern auf, während diese weiterwächst. (O. L. 1883.)

15) Nitrat des Nitroorthotoluidins. — Aus Wasser krystallisirt

dieses Nitrat in eigenthümlichen zopfartigen Aggregaten sehr dünner gelblicher Blättchen ohne bestimmte scharfkantige Umgrenzung. Während nun diese Krystalle im trockenen Zustande sehr stabil sind und sich selbst völlig unverändert sublimiren lassen, so erleiden sie, so lange sie sich in der Lösung befinden, sehr leicht Zersetzung. Es scheint auch schon beim Auflösen in Wasser eine Zersetzung einzutreten, denn die Lösung ist fast ebenso gelb, wie die des reinen Toluidins, und beim raschen Abkülen der heißen Lösung und Einleiten der Krystallisation durch Bewegen des Deckglases krystallisiren zunächst daraus nur Krystalle des reinen Toluidins, so dass sie in der That auch als Lösung von Toluidin bezeichnet werden muss. Erst allmählich findet wieder Rückbildung des Nitrats statt. Sehr schön kann man die Zersetzung beobachten, wenn man eine in Lösung befindliche Krystallgruppe sehr rasch erhitzt. Es beginnt dann die Ausscheidung von Nitrotoluidinkrystallen schon vor der völligen Auflösung des Nitrats, dieses scheint also in die gelben Nitrotoluidinkrystalle zu zerfallen. (O. L. 1883.)

16) Sulfat des Nitroorthotoluidins. — Beim raschen Erhitzen der Krystalle in wässriger Lösung tritt ähnlich wie beim Nitrat sehr leicht Zerfallen in Krystalle des freien Nitroorthotoluidins ein. Bei Zusatz von Alkohol bilden sich außerdem große blätterartige Krystalle von intensiver gelber Färbung, an welche sich sehr gern die gewöhnlichen fast farblosen Krystalle des Sulfats in regelmäßiger Stellung ansetzen, so dass nach einiger Zeit die großen gelben Blätter an ihren Rändern und theilweise auch auf den Flächen mit weißen Schuppen bedeckt erscheinen. Erwärmt man, so verschwinden die leichtlöslichen gelben sehr rasch, während die farblosen noch einige Zeit bestehen bleiben. Erwärmt man schnell, so zerfallen sowohl die gelben wie auch die farblosen in Krystalle des freien Nitrotoluidins. (O. L. 1883.)

17) Styphninsäure. — Aus der unter Kochen hergestellten Lösung in Benzol krystallisirten zweierlei Krystalle, die hexagonalen Krystalle der reinen Styphninsäure und außerdem stark gelb gefärbte lange Nadeln, welche sich allmählich vor ersteren auflösten. Beim Erwärmen entstanden da und dort in denselben braune Punkte, welche sich allmählich zu Krystallen der ersten Art heranbildeten, während die Nadeln verschwanden. Offenbar sind letztere eine Molekülverbindung der Styphninsäure mit Benzol. (O. L. 1881.)

18) Jodblei-Jodkalium. — Wird zu einem Tröpfchen concentrirter Lösung von salpetersaurem Blei, welches auf einen Objektträger gebracht und mit einem flachen Uhrglase, die concave Seite nach oben, bedeckt wurde, etwas concentrirte Jodkaliumlösung hinzugebracht, so entsteht ein ringförmiger Niederschlag, welcher auf der Innenseite aus einem dichten Aggregat kleiner, intensiv gelber, hexagonaler Täfelchen

von Jodblei besteht, auf der Außenseite aus Büscheln sehr feiner farbloser Nadeln des Doppelsalzes, welche bei fortschreitender Fällung die gelben Sechsecke sehr rasch aufzehren (Fig. 302). Erwärmt man eine Stelle, an welcher sich Nadeln und Sechsecke gerade im Gleichgewicht befinden, so werden die Nadeln sofort dunkel, insofern sie sich in ein dichtes, oft undurchsichtiges Aggregat von Sechsecken verwandeln. Beim Erkalten bilden sich die Nadeln auf Kosten der Blättchen von Neuem. (O. L. 1885.)

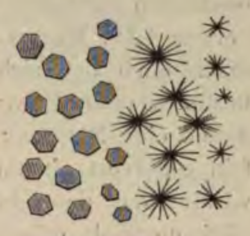


Fig. 302.

19) Astrakanit. — Die Bildung des Doppelsulfats von Magnesium und Natrium $(SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O$ (Astrakanit, Simonyit, Bloedit) aus Bittersalz und Glaubersalz, welche durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht wird:

$$SO_4 Mg . 7 H_2O + SO_4 Na_2 . 10 H_2O = (SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O + 13 H_2O,$$

wurde eingehend von van t'Hoff und v. Deventer (1886) studirt.

»Die Untersuchung ergab hier $21\frac{1}{2}°$ als Umwandlungstemperatur derart, dass oberhalb $21\frac{1}{2}°$ das rechte, unterhalb jedoch das linke System im Gleichgewichtszustande allein besteht und beim Ueberschreiten dieser Temperaturgrenze, je nach der Richtung, die Umwandlung im einen oder im andern Sinne sich vollzieht.

»Diese Thatsache lässt sich in den verschiedensten Weisen feststellen:

1. Wird eine Lösung beider Sulfate in molekularem Verhältnisse zur Krystallisation gebracht und zur Vorbeugung der Uebersättigung die drei möglicherweise sich bildenden Sulfate mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb $21\frac{1}{2}°$ Astrakanit aus, während unterhalb dieser Temperatur die getrennten Sulfate entstehen; dieses Verfahren ist zugleich eine geeignete Darstellungsweise des genannten Doppelsulfats.

2. Wird Astrakanit, fein gepulvert, mit Wasser im Verhältnisse $(SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O : 13 H_2O$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb $21\frac{1}{2}°$ der anfangs dünne Brei in wenigen Minuten wie Gyps zu einem vollkommen trocknen und festen Gemenge von Magnesium- und Natriumsulfat; dasselbe findet oberhalb $21\frac{1}{2}°$ nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Bittersalz und Glaubersalz in feingepulvertem Zustande bei Temperaturen unter $21\frac{1}{2}°$ sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur nach längerer oder kürzerer Zeit Astrakanitbildung erfolgt unter theilweiser Verflüssigung der Masse durch das Freiwerden der 13 Wassermoleküle.

4. Ein vollkommen genaues und sicheres Studium der in Rede

stehenden Umwandlung erlaubt die Volumzunahme, welche die Astrakanitbildung aus den beiden Sulfaten begleitet. Es ließ sich aus den bekannten spezifischen Gewichten (Astrakanit 2,25, Bittersalz 1,69, Glaubersalz 1,48, Wasser 1) diese Volumzunahme im Voraus erwarten, und thatsächlich ließ sich dieselbe leicht direkt beobachten. Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur eignete sich diese Volumzunahme, indem eine Mischung von Magnesium- und Natriumsulfat mit Astrakanit, fein gepulvert, in das Reservoir eines größeren Thermometers gebracht wurde, das dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt ward; eine Millimeterskala erlaubte die Beobachtung der bei verschiedenen Temperaturen eintretenden Volumänderungen.

Dieses so eingerichtete Thermometer zeigte bis zu $21\frac{1}{2}^{\circ}$ bei steigender Temperatur nur die die Erwärmung begleitende Ausdehnung, und wird die Temperatur constant erhalten, so bleibt auch, nachdem dieselbe angenommen, das Oelniveau in gleicher Höhe. Oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ ändert sich dies jedoch, und es tritt dann bei gleichbleibender Temperatur eine Ausdehnung ein, die mehrere Stunden lang anhält und desto langsamer vor sich geht, je weniger man $21\frac{1}{2}^{\circ}$ übersteigt. . . .

5. Sehr merkwürdig zeigt sich dann das Bestehen der Umwandlungstemperatur im Löslichkeitsverhalten des Astrakanits beim Vergleich mit demjenigen einer Mischung beider Sulfate. Wie sich aus der Bildung des Astrakanits oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ beim Eindampfen der Sulfatlösung erwarten ließ, ist bei diesen Temperaturen die Löslichkeit des genannten Salzes eine kleinere, als die der beiden Sulfate, und also die Sulfatlösung unter diesen Umständen übersättigt an Astrakanit.

Bei 24,5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

1,499 g SO_4Mg und 1,644 g SO_4Na_2.

b) Von den Sulfaten:

1,972 g SO_4Mg und 1,711 g SO_4Na_2.

Unterhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ hat sich dies Verhalten umgekehrt; dann ist die Astrakanitlösung die concentrirtere und also übersättigt an beiden Sulfaten, ganz in Uebereinstimmung mit dem Auskrystallisiren dieser letzteren beim Eindampfen, falls Uebersättigung vorgebeugt wird.

Bei 15,5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

2,094 g SO_4Mg und 1,017 g SO_4Na_2.

b) Von den Sulfaten:

1,784 g SO_4Mg und 0,973 g SO_4Na_2.«

20) Natriumammoniumracemat. — van t'Hoff und van Deventer berichten hierüber:

»Als das Verhalten des Astrakanits uns bekannt geworden war, fiel

die Aehnlichkeit auf, welche eine der dabei gefundenen Erscheinungen zeigt mit schon früher von Anderen an einigen traubensauren Salzen gemachten Beobachtungen, speciell an Natriumammoniumracemat.

»Bekanntlich erhielt Pasteur beim Versuch der Darstellung dieses Körpers, statt desselben, das linke und das rechte Natriumammoniumtartrat, in Krystallform (rhombisch) und Zusammensetzung

$$(C_4H_4Na\,.\,NH_4\,.\,O_6\,.\,4H_2O),$$

dem Seignettesalz ähnlich. Seitdem theilte dann aber Staedel mit, dass aus der Lösung, welche Pasteur die getrennten Tartrate lieferte, auch ein traubensaures Doppelsalz auskrystallisiren kann. Dieses Natriumammoniumracemat wurde dann von Scacchi eingehend untersucht und als monosymmetrisch erkannt von der Zusammensetzung:

$$C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12}\,.\,2H_2O.$$

Hauptresultat dieser Untersuchung war aber, dass die jeweilige Bildung der getrennten Tartrate und des Racemats aus derselben Lösung von der Temperatur beherrscht wird, in der Weise, dass unterhalb 28° erstere entstehen, oberhalb 28° im Gegentheil letzteres auskrystallisirt. Diese Beobachtung hat seitdem eine Controverse veranlasst, woran sich Pasteur, Wyrouboff, Jungfleisch, Joubert und Bichat betheiligt haben, und deren Schlussergebnis Wyrouboff dahin ausdrückt, dass, falls Uebersättigung vorgebeugt wird, aus derselben Lösung thatsächlich oberhalb 28° nur Racemat entsteht, während unterhalb dieser Temperatur nur die Tartrate sich bilden.

»Die Beobachtung am Natriumammoniumracemat entspricht also völlig dem, was wir beim Astrakanit fanden, wo, falls Uebersättigung ausgeschlossen wird, ebenfalls oberhalb 21½° nur Astrakanit entsteht, unterhalb dieser Temperatur jedoch aus derselben Lösung die beiden Sulfate krystallisirten. Damit schien es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es sich auch beim Racemat um eine Umwandlungstemperatur (von 28°) handelt, unterhalb und oberhalb derer die folgende Zersetzung in entgegengesetzter Richtung vor sich geht:

$$C_4H_4Na(NH_4)O_6\,.\,4H_2O + C_4H_4Na(NH_4)O_6\,.\,4H_2O$$
$$= C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12}\,.\,2H_2O + 6H_2O.$$

»Thatsächlich haben wir diese Vermuthung durch die nachfolgenden Beobachtungen vollkommen bestätigen können.

1. Wird das Natriumammoniumracemat, fein gepulvert, mit Wasser zusammengerührt im Verhältnisse

$$C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12}\,.\,2H_2O : 6H_2O,$$

so erstarrt der erhaltene Brei unterhalb 28° nach einiger Zeit zu einem vollkommen festen und trocknen Gemenge von den beiden Doppeltartraten; dasselbe findet oberhalb 28° nicht statt.

2. Wird ein Gemenge der beiden Doppeltartrate bei Temperaturen

unterhalb 28° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Natriumammoniumracemat, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur allmählich Verflüssigung eintritt unter Abspaltung von Wasser und Racematbildung.

3. Zur eingehenden Untersuchung der in Rede stehenden Umwandlung eignete sich schließlich das auch beim Astrakanit benutzte Dilatometer; das Reservoir wurde jetzt mit einem Gemenge von den beiden Doppeltartraten und Racemat beschickt, dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt, um durch dessen an der Millimeterskala abgelesenes Niveau die Volumänderungen verfolgen zu können. . . .

»Es zeigt sich, dass bei 27,7° eine abnorme Ausdehnung eintritt; sie bedarf zu ihrer Vollziehung mehr als 60 Stunden, und ist offenbar ein Anzeichen der statthabenden Racematbildung, da die anfangs vollkommen trockene Salzmasse sich zum Theil verflüssigt hat und zum Theil in sehr deutliche monosymmetrische Krystalle verwandelt ist.«

21) Kupfercalciumacetat*). — H. Kopp (1884) hatte bereits gelegentlich beobachtet, »dass aus einer die beiden einfachen Salze in dem nämlichen Mengenverhältnis enthaltenden Lösung manchmal die letzteren für sich krystallisirten, manchmal das Doppelsalz«, und es schien ihm auch die Temperatur darauf von Einfluss zu sein, was später auch Schuchardt in Görlitz bestätigt fand.

Diese Thatsache, dass aus derselben Lösung verschiedene Krystalle entstehen können, glaubte H. Kopp gelegentlich einer Polemik gegen mich verwerthen zu können, wobei ihm indess entgangen war, dass ich selbst mich ganz eingehend mit derartigen Phänomenen beschäftigt hatte. In der That hat denn auch Th. Reicher (1887), welcher darauf hin die Erscheinung einer näheren Untersuchung unterzog (wie schon zuvor van t'Hoff), nachweisen können, dass hier ganz dieselbe Erscheinung vorliegt, wie sie oben z. B. von Kupferchlorid-Chlorkalium u. s. w. beschrieben wurde, und dass dieser Fall geradezu ein sehr schönes Beispiel für die Existenz einer Umwandlungstemperatur bildet. Ich gebe einige Stellen aus seiner Abhandlung wörtlich wieder:

»Löst man nämlich eine Mischung von molekularen Mengen des Kupfer- und des Calciumsalzes in Wasser, engt man die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt das grüne Kupferacetat gemischt mit weißen Nadeln des Calciumsalzes aus, während sich aus

*) Nach Rüdorff (1888) hat das Kupfercalciumacetat 6, nicht 8 Moleküle Krystallwasser. »Wenn man das krystallisirte Salz aus heißer Lösung umzukrystallisiren sucht zum Zweck der Reindarstellung, so scheidet sich sowohl beim Abkühlen als auch bei freiwilliger Verdunstung zunächst entweder Kupferacetat allein oder im Gemisch mit dem Doppelsalz und dann erst das Doppelsalz allein aus.«

derselben Lösung bei Zimmertemperatur allmählich das blaue Doppelsalz ausscheidet.

»Es wird sogar in einer derartigen im Krystallisiren begriffenen Lösung ein Doppelsalzkrystall in der Wärme allmählich vollständig aufgezehrt, indem sich die beiden getrennten Acetate ausscheiden, während bei Zimmertemperatur auch in dieser Hinsicht das Umgekehrte stattfindet, indem sich das Doppelsalz auf Kosten der eingebrachten einzelnen Acetate bildet.

»Ein dritter Versuch lehrt schließlich, dass auch im nicht gelösten Zustande sich sowohl die Spaltung des Doppelsalzes, als seine Rückbildung vollzieht. Zur Beobachtung dieser Spaltung erhitzte man einige gut ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes im zugeschmolzenen Rohre im kochenden Wasser. Nach kurzer Zeit traten an einigen Stellen der Krystalle unter Feuchtwerden mattgrüne Flecken auf, welche bei scharfer Beobachtung weiße Punkte zeigten, bis schließlich die klaren blauen Doppelsalzkrystalle gänzlich umgewandelt waren in Pseudomorphosen, welche offenbar aus einer feuchten Mischung der Kupfer- und Calciumacetate bestanden; bei Zimmertemperatur wurde nach einiger Zeit die Masse wieder blau und trocken unter Rückbildung des Doppelacetats.

»Letztere Erscheinung, das Zusammentreten der einzelnen Salze zu dem Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt sich auch recht deutlich beim Verreiben äquivalenter Mengen der beiden Salze unter Hinzufügung der zur Doppelsalzbildung noch benöthigten sechs Moleküle Wasser; es erstarrt nämlich der anfangs dünnflüssige, grüne Brei nach kurzer Zeit zu einer steinharten Masse, welche die blaue Farbe des Doppelsalzes zeigt.«

Reicher hat schließlich die Erscheinung auch mikroskopisch beobachtet. Zunächst erzeugte er auf einem Objektträger Krystalle des Doppelsalzes. »Wurde nun durch eine Erhitzungsvorrichtung am Mikroskop das Doppelsalz auf etwa 80° erwärmt, so verschwanden unter günstigen Bedingungen (Abwesenheit einer zu großen Flüssigkeitsmenge) die Doppelsalzkrystalle und krystallisirte an ihrer Stelle ein Gemenge von kleinen Krystallen des Kupferacetats mit schönen farblosen Nadeln des Calciumsalzes aus (Fig. 303, S. 678). Gleichfalls bildete sich dann unter günstigen Umständen nach einiger Zeit aus dem letzteren Gemenge das Doppelsalz allmählich zurück, indem die Kalk- und Kupferkrystalle von den Doppelsalzkrystallen aufgezehrt wurden, wobei stellenweise noch rudimentäre Kerne von Kupferacetat zurückblieben, wie dies in Fig. 304, S. 678, vorgestellt wird.«

Endlich wurde, ähnlich wie bei den früheren Beispielen, die Umwandlungstemperatur mittels des Dilatometers bestimmt, wobei sich ergab, dass sie zwischen 78° und 76,2° liegt.

22) Magnesiumsulfat und Chlornatrium. — Für die Ze setzung $2 SO_4 Mg \, . \, 7 H_2 O + 2 Cl Na = (SO_4)_2 Mg Na_2 \, . \, 4 H_2 O + Mg Cl_2$ $6 H_2 O + 4 H_2 O$ liegt die Umwandlungstemperatur bei 31°, derart, da oberhalb 31° der Umtausch im Sinne der obigen Gleichung stattfinde



Fig. 303.



Fig. 304.

unterhalb dieser Temperatur jedoch in umgekehrter Richtung, wie von van t'Hoff und van Deventer in vollkommen derselben Weise, wie es in den oben angeführten Fällen festgestellt wurde.

»1. Wird eine Lösung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium in molekularem Verhältnis zur Krystallisation gebracht und, zur Vermeidung etwaiger Uebersättigung, die vier in der obigen Gleichung bezeichneten Salze mit der Lösung in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb 31° Astrakanit und schließlich Chlormagnesium aus, unterhalb dieser Temperatur im Gegentheil Magnesiumsulfat und Chlornatrium.

2. Wird Astrakanit mit Chlormagnesium und Wasser im Verhältnisse $(SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O : Mg Cl_2 . 6 H_2O : 4 H_2O$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb 31° der erhaltene Brei in einiger Zeit zu einem steinfesten, trocknen Gemenge von Magnesiumsulfat und Chlornatrium. Dasselbe findet oberhalb 31° nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bei Temperaturen unterhalb 31° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein; oberhalb 31° erfolgt jedoch, unter theilweiser Verflüssigung der Masse, Astrakanit- und Chlormagnesiumbildung.

4. Das Dilatometer hat wieder ein genaues Studium der in Rede stehenden Erscheinung erlaubt. Es ließ sich aus den bekannten spezifischen Gewichten (Astrakanit 2,25, Bittersalz 1,69, Chlornatrium 2,13, Chlormagnesium 1,56) eine Volumvermehrung bei der Astrakanitbildung erwarten, und thatsächlich ließ sich dieselbe auch leicht beobachten.

»Die Umwandlungstemperatur ergiebt sich hiernach zwischen 30,6° nnd 31,6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 30,6°, unweit dieser Temperatur selbst.«

23) Zinnchlorid und Chromchlorid. — Wird zu einer Lösung von Stannochlorid eine Lösung von Chromochlorid zugesetzt, so entsteht nach den Beobachtungen von Loewel ein Niederschlag von metallischem Zinn, während sich Chromichlorid bildet. Erwärmt man auf 100°, so wird (nach Williard Case 1886) die Umsetzung wieder rückgängig, um beim Abkühlen auf's Neue einzutreten. Luft muss von der Lösung ferngehalten werden, da sich sonst Chromoxychlorid bildet und die Reaktion gestört wird.

In der Abhandlung über physikalische Isomerie (Z. f. K. I, 100 u. ff. 1877) habe ich das Ergebnis meiner Untersuchungen an wasserhaltigen Salzen und Doppelsalzen in den nachstehenden Sätzen zusammengefasst, welche auch hier als Rückblick dienen mögen, wozu nur zu bemerken ist, dass das Wort Molekül durchaus entbehrlich ist und hier, wo ich es stets zu vermeiden suchte, eigentlich weggelassen werden sollte.

»Lassen wir die Lösung einer Molekülverbindung*) bei immer

*) Nach den angeführten Untersuchungen von van t'Hoff und van Deventer kann es auch ein Gemisch atomistischer Verbindungen sein.

höheren Temperaturen krystallisiren, so bilden sich, wie nach dem Vorigen zu erwarten, erst Krystalle der wasserreicheren, dann auch solche der wasserärmeren Verbindung und schließlich nur noch solche der letzteren Art.

»Im Falle der gleichzeitigen Ausscheidung beider Verbindungen treten eigenthümliche Erscheinungen auf, welche sich nur erklären lassen, wenn wir, wie schon oben beim Kobaltchlorür geschah, annehmen, dass die Lösung auf einige Entfernung rings um einen wachsenden Krystall weniger concentrirt sei, als anderswo; dieses Gebiet möge der Hof des Krystalls heißen. Während im Allgemeinen zwei Krystalle ihr Wachsthum nahezu ganz einstellen, wenn sich ihre Höfe berühren, da eben die Bedingung zu ihrer Weiterbildung, die Uebersättigung, fehlt, so löst sich in dem genannten Falle der eine Krystall vor dem andern auf und letzterer vergrößert sich auf Kosten des ersteren derart, dass es manchmal, namentlich wenn nur eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Krystallen bleibt, den Anschein hat, als wandle sich die eine Art direkt in die andere um. Durch Aenderung der Temperatur kann man leicht an einen Punkt gelangen, wo diese Umwandlung rückwärts schreitet, d. h. derjenige Krystall sich vergrößert, welcher sich im vorigen Falle aufgelöst hatte.

»Der Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung erhellt nun sofort, wenn man bedenkt, dass ein Krystall sich auflösen muss, wenn der Gehalt der ihn umgebenden Flüssigkeit an gleichartigen Molekülen geringer wird, dass er hingegen umgekehrt wachsen muss, wenn letzterer das Maß der Sättigung übersteigt. Erwärmt man die Lösung einer Molekülverbindung, so tritt Zerfallen der letzteren ein, die Lösung wird ärmer an Molekülen des wasserreicheren Salzes, umgekehrt wird dieselbe beim Abkühlen ärmer an solchen des wasserärmeren. . . . . . .

»Wird die Lösung durch Aenderung der Temperatur erst in diesen Zustand (übersättigt für die eine, untersättigt für die andere Verbindung) gebracht, befinden sich in derselben aber Krystalle derjenigen Verbindung, in Bezug auf welche sie verdünnt wird, dann nimmt in Folge der Auflösung der letzteren, da stets das bestimmte Mengenverhältnis zwischen zersetztem und unzersetztem Theil bestehen bleiben muss, die Concentration der Lösung in Bezug auf die andere Modifikation in ihrer Nähe rasch zu, überschreitet das Maß der Sättigung und deshalb bilden sich nun an Stelle des sich auflösenden Krystalls solche der andern Verbindung, so dass es den Anschein hat, als zerfalle die sich auflösende Substanz direkt in ein Aggregat von Krystallen der neuen.«

Nach Beschreibung der Substanzen mit physikalisch polymeren Modifikationen fügte ich noch weiter bei: » . . . Was oben von den Molekülverbindungen über das Auflösen des einen Krystalls vor dem andern

gesagt wurde, lässt sich wörtlich auch von den Modifikationen dieser Substanzen sagen, weshalb es unnöthig erscheint, näher darauf einzugehen.«

Für die physikalisch polymeren Modifikationen giebt es nun, wie früher gezeigt, eine normale Umwandlungstemperatur für die Umwandlung im festen Zustande. Ist die Temperatur gleicher Löslichkeit mit dieser identisch oder liegt sie höher oder tiefer?

Durch eine ganz einfache Betrachtung lässt sich erkennen, dass beide identisch sein müssen. Liegt nämlich die Umwandlungstemperatur in Lösung höher oder niedriger, so könnte man bei ein und derselben zwischen beiden Umwandlungstemperaturen liegenden Temperatur, je nachdem man die Modifikationen einfach in Contakt bringt oder eine Schicht Lösungsmittel dazwischen schaltet, beliebig oft hin und her gehende Umwandlungen bewerkstelligen und die dabei eintretenden Volumänderungen dazu benutzen, eine Maschine zu treiben. Letztere selbst könnte das Ein- und Ausschalten des Lösungsmittels, welches wenig Kraft absorbirt, besorgen und so wäre denn ein richtiges Perpetuum mobile hergestellt, dessen Wirkung dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie direkt widerspricht. Eine Verschiedenheit der Umwandlungstemperatur und der Temperatur gleicher Löslichkeit ist also unmöglich.

Zur Zeit der Abfassung meiner ersten Arbeit »über physikalische Isomerie« hatte ich die Identität der beiden Temperaturen noch nicht erkannt, vermuthete vielmehr eine Abhängigkeit der Temperatur gleicher Löslichkeit von dem Lösungsmittel.

»Die Umwandlungspunkte fallen nicht genau zusammen mit den mit Hülfe des Mikroskops bestimmten, weil die Substanz nicht wasserfrei war, während zu jenen ersten Bestimmungen eine möglichst trockene, aus einem klaren Krystall geschliffene Platte diente.«

Offenbar waren die Messungen (die ich übrigens ausdrücklich als vorläufige bezeichnete, p. 106 Anmerk.) nicht genau genug, um die Identität der Temperaturen erkennen zu lassen und hierdurch wurde ich zu der unrichtigen Annahme geführt. Dass die Temperaturen identisch sind, beweisen die Messungen von Th. Reicher und Gernez bei Schwefel.

Th. Reicher hat nämlich mittelst des Dilatometers die Temperatur der Umwandlung unter Vermittlung des Lösungsmittels (Terpentinöl mit Schwefelkohlenstoff), d. h. die Temperatur gleicher Löslichkeit = 95,6° gefunden. Für die direkte Umwandlung im festen Zustande konnte er nur constatiren, dass die Umwandlungstemperatur zwischen 90° und 100° liegt, Gernez fand dagegen genauer etwa 97°.

Es dürfte wohl überflüssig sein, die verschiedenen Beobachtungen,

welche bei Körpern mit physikalisch polymeren Modifikationen über die Umwandlung unter Vermittlung eines Lösungsmittels angestellt wurden, hier näher zu beschreiben, da stets die gleichen Vorgänge sich wiederholen. Erwähnung mögen nur noch zwei Fälle finden, bei denen bis jetzt wohl eine Umwandlungstemperatur in Lösung, nicht aber eine solche für den festen Zustand aufgefunden wurde.

1) Resorcin. — Befanden sich bei Krystallisation aus heißem Alkohol Krystalle beider Modifikationen dicht nebeneinander in Lösung, so lösten sich, allerdings sehr langsam, die (in der Nähe der Schmelztemperatur) stabileren Krystalle vor den labilen (oktaederartigen) auf. Befanden sich letztere auf plattenförmigen Krystallen der ersteren Art, so ätzten sie tiefe Löcher in diese ein, so dass die Hofbildung sehr gut beobachtet werden konnte. Wir haben also in diesem Körper ein Beispiel von veränderlicher Stabilität, denn in der Wärme ist die hemimorph krystallisirende Modifikation die stabilere, in der Kälte die oktaederähnliche. Es existirt also vermuthlich eine bestimmte Umwandlungstemperatur, doch fehlt bis jetzt der Nachweis. Aehnlich wie bei der Krystallisation aus Alkohol verhielt sich die Substanz bei Anwendung von Essig- oder Salpeteräther, Aceton, Amylalkohol, Schwefeläther oder Wasser als Lösungsmittel. (O. L. 1881.)

2) Schwefelsaures Ammoniak-Lithion krystallisirt (nach Scacchi und Wyrouboff) in zwei rhombischen Modifikationen. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man aus der Lösung beide Formen, über 27° nur die eine, unter 22° nur die andere. Hiernach läge die Umwandlungstemperatur zwischen diesen beiden Grenztemperaturen.

14. Erstarren und Schmelzen.

a) Schmelzpunkt.

Die Vorgänge des Erstarrens und Schmelzens sind so bekannt, dass eine eingehendere Besprechung derselben unnöthig erscheint. Immerhin muss auf einen Umstand dabei hingewiesen werden, der von großer Bedeutung zu sein scheint und auf welchen ich gerade durch die im vorigen Paragraphen besprochenen mikroskopischen Beobachtungen über die Umwandlung von krystallwasserhaltigen Salzen u. dergl. einerseits und Körpern mit physikalisch polymeren Modifikationen andererseits aufmerksam geworden bin, nämlich auf die tiefgehende Analogie zwischen diesen drei Phänomenen.

Dieselbe ist so ausgesprochen, dass Jeder, der die drei Erscheinungen mikroskopisch beobachtet, sofort zu der Ansicht gelangt, dass es

sich hier um drei Vorgänge handelt, die im Wesen identisch sein müssen, mag auch die Bezeichnung, die man ihnen giebt, solche Vermuthungen als unzulässig erscheinen lassen.

Die Analogie ist eine so große, dass man z. B. bei dem Schmelzen krystallwasserhaltiger Salze in manchen Fällen ganz außer Stande ist, ohne Weiteres zu beurtheilen, ob eine wirkliche Schmelzung oder nur eine Zersetzung in wasserärmeres Salz und Krystallwasser stattfindet, von welchen letzteres das erstere vollständig auflöst.

Hierzu kommt noch ein zweiter sehr wesentlicher Umstand, dass nämlich bei der Erstarrung (abgesehen von der später zu besprechenden amorphen Erstarrung) die feste Substanz sich stets in sehr schönen Krystallen aus der flüssigen Masse ausscheidet und bei der Besprechung der Niederschläge bereits eingehend dargethan wurde, dass krystallinische Ausscheidungen aus Flüssigkeiten die nothwendige Bedingung voraussetzen, dass die feste Substanz in der flüssigen löslich sei. Bei Mangel an Löslichkeit scheidet sich die feste Substanz (abgesehen von elektrolytischen Vorgängen) aus Flüssigkeiten, je nach den Umständen, als Niederschlagsmembran oder als Gallerte aus.

Löslichkeit des festen Körpers im flüssigen ist nun nur möglich, wenn die feste Substanz eine von der flüssigen (chemisch) verschiedene Substanz, eine physikalisch isomere Modifikation derselben ist.

Man kann sich in der That unter dieser Annahme sowohl den Process der Schmelzung wie den der Erstarrung als eine Art chemischer Zersetzung und Rückbildung in Lösung vorstellen, wie dies soeben von den Molekülverbindungen und von Gemischen von Atomverbindungen beschrieben wurde. Schmilzt ein wasserhaltiges Salz, so wäre nach dem Früheren anzunehmen, dass zunächst an irgend einem Punkte, wo sich eine Spur von Wasser befindet, also einem Punkte der Oberfläche oder an einem Flüssigkeitseinschluss im Innern, die nächste Schicht der wasserhaltigen Substanz auflöse und die Lösung sich alsbald spontan in eine Lösung des wasserärmeren oder wasserfreien Salzes verwandle, wodurch sie befähigt wird, neue Mengen der wasserreicheren Verbindung aufzunehmen u. s. w. Umgekehrt würde bei der Erstarrung des wasserhaltigen Salzes, welche als Krystallisation der übersättigten Lösung des wasserreicheren Salzes in der Lösung des wasserärmeren aufzufassen ist, jeweils der durch die Krystallisation im Hofe der Krystalle hervorgerufene Mangel an Uebersättigung wieder ausgeglichen durch spontane Umwandlung eines Theiles der Lösung in solche der wasserreicheren Substanz, bis schließlich alle ursprüngliche Lösung verbraucht ist.

Ganz ebenso wäre nun das Erstarren irgend einer beliebigen Substanz eine Krystallisation der übersättigten Lösung der festen Modifikation in der flüssigen, wobei im Hofe der Krystalle der entstandene

Mangel an Uebersättigung durch spontane Umwandlung der Lösung stets wieder ersetzt würde, und das Schmelzen wäre der Vorgang der Lösung der festen Modifikation in der flüssigen, wobei gleichfalls schon im Hofe der Krystalle der größte Theil der neu entstandenen Lösung sich alsbald spontan in reine flüssige Modifikation umsetzen würde.

Darauf, dass das Wesen der Schmelzung in einer chemischen Zersetzung besteht, das Erstarren in einer entsprechenden Rückbildung, weist ferner auch die Wärmeabsorption im ersten Falle und die Wärmeentbindung im andern Falle hin, welche von derselben Größenordnung sind, wie die Wärmetönungen bei Zersetzung und Rückbildung unzweifelhafter Molekülverbindungen. (O. L. 1877.)

In Lehrbüchern der Physik und Chemie wird gewöhnlich auf die Möglichkeit einer derartigen Auffassung des Vorganges der Schmelzung und Erstarrung keine Rücksicht genommen; man betrachtet es als eine Art Axiom, dass der feste Körper nur ein anderer »Aggregatzustand« des flüssigen sei, d. h. durch anders gearteten physikalischen Aufbau aus Molekülen sich von diesem unterscheide und dass somit von einer Lösung des festen Körpers im flüssigen überhaupt nicht die Rede sein könne.

Freilich ist die Ansicht, dass der feste und flüssige Zustand chemisch verschiedene Körper seien, schon oft und vielfach aufgestellt*), aber immer wieder abgelehnt worden, weil es nicht möglich war, eine Verschiedenheit der chemischen Formel nachzuweisen und weil nur äußerst wenige Analogien mit dem Verhalten eigentlicher chemischer Verbindungen aufzufinden waren. Einige Analogien, die später noch besprochen werden sollen (Analogie von Verdampfung mit Dissociation von kohlensaurem Kalk etc.), hatten zwar bereits auf eine Aehnlichkeit zwischen Verdampfung und chemischer Zersetzung hingewiesen, doch betrachtete man auch diese Aehnlichkeit nur als eine sehr oberflächliche, da Verdampfung und Condensation Vorgänge sind, die nur von der Temperatur abzuhängen scheinen, während dagegen die Herstellung des Gleichgewichtes bei Dissociationsvorgängen eine zuweilen ganz unverhältnismäßig große Zeit beanspruchte.

Erst die mikroskopische Untersuchung der besprochenen Umwandlungserscheinungen förderte Beispiele eigentlich chemischer Umsetzung zu Tage, welche auch hinsichtlich der Kürze der Umbildungszeit den Vergleich mit den sogenannten Aenderungen des Aggregatzustandes sehr wohl ertragen konnten und diesen somit überhaupt erst als zulässig und einigermaßen wahrscheinlich erscheinen ließen.

Hierin ist der Grund zu suchen, weshalb die Hypothese der chemischen Verschiedenheit des festen und flüssigen Zustandes lange Zeit hin-

---

*) Vergl. H. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 1114 ff. 1884.

durch so wenig Beachtung gefunden hat. Nachdem nun aber so zahlreiche Analogien bekannt geworden sind, welche dieselbe stützen, und im Folgenden werden noch mehr Wahrscheinlichkeitsgründe dafür geltend gemacht werden, dürfte es sich wohl empfehlen, sie nicht mehr in gleichem Maße wie bis jetzt zu vernachlässigen.

Dass die feste Modifikation, wenn sie wirklich chemisch von der flüssigen verschieden ist, in dieser löslich sei, lässt sich erwarten. Löslichkeit ist eine Eigenschaft, die namentlich solchen Körpern zukommt, welche eine gewisse Aehnlichkeit der chemischen Zusammensetzung mit dem Lösungsmittel haben. So ist z. B. die Verbindung S_2Cl_2 löslich in der Verbindung SCl_2, diese selbst wieder in SCl_4. Man nehme alle Körper einer Reihe Kohlenwasserstoffe, geschmolzene Metalle u. dergl. Jeder ist in dem folgenden löslich und alle sind miteinander bis zu gewissem Grade mischbar. Es wäre geradezu höchst merkwürdig, wenn zwischen so außerordentlich nahe verwandten Körpern, wie zwischen der festen und flüssigen Modifikation einer Substanz, Löslichkeit nicht existirte.

Die Existenz eines Hofes um die in einem erstarrenden Schmelzfluss sich ausscheidenden Krystalle, in welchem sich die übersättigte Lösung während des Wachsthums der Krystalle fortwährend regenerirt, kann daraus erschlossen werden, dass auch in Schmelzflüssen Skelettbildungen wahrzunehmen sind, wie bei Krystallisation aus Lösungen, welche, wie früher eingehend erörtert, an die Existenz von Krystallhöfen gebunden sind und völlig ausbleiben, wenn solche fehlen, wie z. B. bei den Krystallbildungen bei der Umwandlung physikalisch isomerer Modifikationen im festen Zustande. Allerdings kommt hierbei ein sehr störender Faktor in Betracht, welcher bei Krystallisation aus Lösungen von viel geringerem Einfluss war, nämlich das Freiwerden der latenten Schmelzwärme, die auf den breiten Flächen der Krystalle viel weniger leicht entweichen kann, als an den Kanten und Ecken, so dass letztere schon aus diesem Grunde rascher wachsen werden, als die Flächen. Vermuthlich sind die eigentlichen Höfe bei Krystallen in Schmelzflüssen entsprechend der außerordentlich geringen Umwandlungsdauer, äußerst dünn und nicht wahrnehmbar.

Ist der feste Körper im Schmelzfluss gelöst, so wird man sich ferner sagen müssen, dass bei Temperaturen, die wesentlich höher liegen, als der eigentliche Umwandlungspunkt des festen in den flüssigen Körper, die flüssige Modifikation den festen Körper nur in sehr geringer Menge gelöst enthalten wird, ähnlich wie z. B. Kupferchlorid-Chlorammonium nur bei niedrigen Temperaturen das Doppelsalz enthalten kann. Ist dies der Fall, d. h. nimmt der Gehalt des Schmelzflusses an fester Modifikation mit abnehmender Temperatur zu, so muss sich dies offenbaren

an den Eigenschaften, an der Zähigkeit, der Dichte, dem Brechungsexponenten, der Farbe u. s. w., welche dem Schmelzfluss zukommen, denn alle diese Eigenschaften müssen sich in der Nähe des Erstarrungspunktes rasch ändern und zwar in einer Weise, wie sie der Auflösung des festen Körpers im flüssigen entsprechen würde. Man kann sich nun kaum ein besseres Beispiel zur Prüfung dieser Erscheinung denken, als das gewöhnliche Wasser. Das Eis ist bekanntlich wesentlich weniger dicht, als die flüssige Modifikation des Wasserstoffoxyds. Wenn nun auch die Lösung eines festen Körpers im Allgemeinen eine Dichte besitzt, die nicht genau den Dichten der gemischten Stoffe entspricht, so sind doch immerhin die stattfindenden Contraktionen und Dilatationen nur gering. Man wird also erwarten dürfen, dass das eishaltige Wasser wesentlich größeres Volum einnehmen wird, als wenn wir dasselbe von Eis befreit denken. Wenn wir Wasser bis in die Nähe des Gefrierpunktes abkühlen, so muss sein Volum nicht kleiner werden, wie es der allgemeinen Regel und auch den Vorstellungen der Molekulartheorie entspricht, sondern größer, d. h. allmählich muss die Contraktion immer kleiner werden, es wird ein Maximum der Dichte eintreten und von hier an wird sich das Wasser gegen alle Regel ausdehnen, um dann beim Gefrierpunkte plötzlich das noch größere Volumen des reinen Eises anzunehmen*). Man sieht, die Folgerungen entsprechen genau den Thatsachen.

Aehnlich wie Wasser müssten auch andere Körper, welche sich beim Erstarren ausdehnen, in der Nähe des Erstarrungspunktes ein Dichtemaximum besitzen. Solche scheinen indess sehr selten zu sein. Nach den Untersuchungen von Nies und Winkelmann würde allerdings eine erhebliche Anzahl von Metallen sich so verhalten, spätere Untersuchungen haben aber die Resultate dieser Forscher nicht bestätigen können, insbesondere wiesen Vicentini und Omodei (1887) durch sorgfältige dilatometrische Untersuchungen nach, dass Cadmium, Blei und Zinn beim Schmelzen sich ausdehnen und nur Wismuth sich contrahirt.

Hiernach wäre also zu erwarten, dass höchstens Wismuth ein Dichtemaximum besitze.

Aeltere Messungen von Vicentini (1886) hatten ein solches nicht erkennen lassen, neuere, mit größerer Sorgfalt ausgeführte Untersuchungen von Lüdeking (1888) ergaben indess thatsächlich die Existenz eines solchen etwa bei 270°, sehr nahe beim Schmelzpunkt. Dass dasselbe weniger deutlich hervortritt, als das des Wassers, entspricht übrigens ganz dem Umstande, dass die Ausdehnung des Wismuths beim Erstarren nur $^1/_3$ derjenigen des Wassers ist.

Bei Körpern, die sich nicht wie Eis beim Uebergang in die flüssige

*) O. L., Z. f. Kryst. I, 1877.

Modifikation zusammenziehen, sondern ausdehnen, wird die Erscheinung umgekehrt verlaufen müssen. In der Nähe des Erstarrungspunktes wird die Contraktionscurve der Flüssigkeit im entgegengesetzten Sinne vom normalen Verlaufe abweichen, der Körper wird sich rascher zusammenziehen müssen, wie es thatsächlich bei manchen Flüssigkeiten beobachtet ist.

In Uebereinstimmung mit der Erklärung des Dichtemaximums ändert sich auch die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes.

Nach den Bestimmungen von Dieterici*) (1888) beträgt nämlich die spezifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen:

0°	1	40°	0,9934	80°	1,0182
10°	0,9943	50°	0,9995	90°	1,0244
20°	0,9893	60°	1,0057	100°	1,0306.
30°	0,9872	70°	1,0120		

Sie wird also etwa bei 30° ein Minimum und es findet nicht, wie Pfaundler und Platter (1870) vermutheten, ein Maximum derselben bei 4° statt.

Ebenso wie bei der Dichte lässt sich auch beim Brechungsexponenten ein Maximum erwarten, da dieser für das Eis erheblich kleiner als für Wasser ist. Aus einer von Damien (1881) gegebenen Tabelle der Brechungsexponenten von Wasser von —8° bis + 8° schien zwar, wie schon Jamin angenommen hatte, hervorzugehen, dass der Brechungsexponent mit steigender Temperatur stetig abnehme, sehr genaue neuere Versuche von Pulfrich (1888) zeigen indess klar, dass ein Maximum zwischen —1° und —2° existirt.

Braun (1885) kommt durch Untersuchung der thermoelektrischen Erscheinungen beim Contakt geschmolzener Metalle zu dem Resultate, dass anzunehmen sei, dass selbst in geschmolzenen Metallen molekulare Umwandlungen möglich seien.

b) Mehrfache Schmelzpunkte.

Ganz besonders auffallend wird die Analogie zwischen Schmelzen und Lösen, Erstarrung und Krystallisation, wenn die geschmolzene Substanz in zwei verschiedenen physikalisch isomeren Modifikationen erstarren kann. Es zeigt sich dann die eigenthümliche Erscheinung der mehrfachen Schmelzpunkte, d. h. Schmelzung und Erstarrung findet bei dieser oder jener Temperatur statt, je nachdem die feste Substanz die eine oder andere Modifikation ist.

Man kann sich nach dem oben Erläuterten den Vorgang so denken,

*) Aehnliches hatten frühere, nach Ansicht von Dieterici minder genaue Versuche von Velten, Wied. Ann. **21**, 31, 1884, ergeben.

dass, wenn z. B. rhombischer Schwefel sich aus dem Schmelzfluss ausscheidet, im Hofe der Krystalle eine fortwährende Umbildung der flüssigen Modifikation in übersättigte Lösung der rhombischen Modifikation statt hat, während sich beim Wachsen monosymmetrischer Krystalle die Lösung beständig so regenerirt, dass sie in Bezug auf diese übersättigt bleibt.

Kann also eine Lösung in zwei verschiedenen Modifikationen erstarren, so ist anzunehmen, dass der Schmelzfluss in der Nähe der Erstarrungstemperatur nicht reine flüssige Modifikation sei, sondern eine Mischung der Lösungen beider Modifikationen in ihr, derart, dass bei dem höheren Erstarrungspunkte die Mischung gerade gesättigt ist in Bezug auf die stabile Modifikation und untersättigt in Bezug auf die labile, während sie beim andern Erstarrungspunkt gesättigt ist in Bezug auf die labile und übersättigt hinsichtlich der stabilen.

Leider liegen bis jetzt keine Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften solcher Schmelzflüsse vor, aus welchen man Schlüsse über die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothesen ziehen könnte. Eine einzige Beobachtung, die bei Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther (von Hantzsch) gemacht wurde, könnte vielleicht hier Erwähnung finden. Diese Substanz zeigt eine stabile farblose und eine labile grüne Modifikation. Der Schmelzfluss ist blassgrün, als ob er eine Lösung der grünen Modifikation wäre, die auch bei rascher Kühlung auskrystallisirt.

Labile Modifikationen entstehen immer nur aus Schmelzflüssen, die unter dem höheren Erstarrungspunkt abgekühlt, »überkühlt« sind, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man das betreffende Präparat zuerst stark erhitzt und dann möglichst rasch abkühlt. Nur dadurch, dass man annimmt, in dem Schmelzfluss finde eine chemische Umsetzung statt, durch welche die Krystallisation der einen oder andern Modifikation bedingt wird, wird diese Thatsache überhaupt verständlich.

Erhitzt man ein Präparat, welches neben einander labile und stabile Modifikation enthält, so schmilzt erstere stets früher und die stabile wächst in dem entstehenden Schmelzfluss weiter. Bereits früher wurden zahlreiche Beispiele dieser Erscheinung bei Besprechung der physikalischen Metamerie erwähnt, welche hier nicht nochmals aufgezählt werden sollen. Ich gebe aber einen wörtlichen Abdruck der ersten Beobachtungen hierüber.

1) Benzophenon. — Die beiden Modifikationen desselben wurden entdeckt von Zincke (1871). Er berichtet darüber:

»In meiner ersten Mittheilung über Diphenylmethan habe ich die Bildung eines mit dem Benzophenon gleich zusammengesetzten, aber davon verschiedenen Körpers erwähnt; später habe ich hinzugefügt, dass derselbe trotz seiner abweichenden Eigenschaften als Benzophenon

herausstellte und will ich jetzt die in der letzten Mittheilung erwähnten Beobachtungen kurz anführen.

»Bei der Oxydation des Diphenylmethans wurde ein bei gegen 300° siedendes Oel erhalten, welches beim Stehen in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Die sorgfältig ausgepressten Krystalle schmolzen bei 26°—26,5° zu einer klaren Flüssigkeit, die constant bei 300° siedete. Das flüssige Destillat erstarrte nicht sofort, sondern es bildeten sich in demselben nach längerem Stehen — ähnlich wie in einer Salzlösung — Krystalle, die, einmal entstanden, mit großer Schnelligkeit an Größe zunahmen und bald die ganze Flüssigkeit erfüllten. Die erhaltenen Krystalle waren dem Anscheine nach monokline Prismen; übrigens besaßen sie große Aehnlichkeit mit Krystallen von Natriumnitrat oder mit Spaltungsstücken von Doppelspath. Noch schöner wurden die Krystalle erhalten, als in die geschmolzene Masse ein kleiner, zurückgehaltener Krystallsplitter geworfen wurde; derselbe war in wenigen Stunden zu einem regelmäßigen Krystall geworden, während sich unabhängig von demselben eine Menge gut ausgebildeter Krystalle abschied. Die Krystalle hatten die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$; sie waren in Alkohol und Aether löslich, ließen sich jedoch nicht umkrystallisiren, sondern es wurde wieder die ölige Flüssigkeit erhalten, die dann nur durch einen hineingeworfenen Krystall zum Krystallisiren zu bringen war. . . . .

»Zur Darstellung von Benzophenon benutzte ich zunächst die hoch siedenden Theile von der Darstellung des Methylphenylketons, von denen nach wiederholtem Fraktioniren die größte Menge zwischen 298° und 303° siedete. Beim Stehen während mehrerer Tage in der Winterkälte schied sich kein Benzophenon ab, nach 4—6 wöchentlichem, ganz ruhigem Stehen war jedoch die ganze Flüssigkeit mit großen wasserklaren Krystallen erfüllt, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Oxydationsprodukt des Diphenylmethans übereinstimmten. Sie schmolzen bei 26° bis 26,5°, kochten unzersetzt bei 300° und gaben ein flüssiges Destillat, welches alle vorhin beschriebenen Erscheinungen, nur in größerem Maßstabe, zeigte (die entstandenen Krystalle erreichten eine Größe von einem halben Quadratzoll innerhalb kurzer Zeit). Es war also hier, wo mit Bestimmtheit Benzophenon erwartet werden konnte, der andere Körper entstanden.

»Als aber, während die Bildung jener kalkspathartigen Krystalle in der Flüssigkeit vor sich ging, etwas Benzophenon hinzugefügt wurde, erstarrte das Ganze unter Erhitzung zu diesem Körper. In umgekehrter Weise ließ sich der Versuch nicht ausführen; geschmolzenes Benzophenon wurde nicht durch einen Krystall der leicht schmelzbaren Modifikation in diese übergeführt, es erstarrte unverändert und der Krystall wirkte nur als fester Körper.

»Alle diese Erscheinungen lassen sich leicht erklären: das Benzophenon existirt in zwei verschiedenen, bei derselben Temperatur (300°) siedenden Modifikationen, von denen die eine, im rhombischen Systeme krystallisirend, bei 48°—49° schmilzt, während die andere, welche dem monoklinen System anzugehören scheint, bei 26°—26,5° schmilzt. Dieser letzteren Modifikation scheint ein bestimmter flüssiger Zustand zu entsprechen, in welchem sich die Moleküle gewissermaßen in einem labilen Gleichgewichtszustande befinden; bei großer Ruhe und niedriger Temperatur scheiden sich daraus die monoklinen Prismen ab, deren nach bestimmten Gesetzen orientirte Moleküle ebenfalls keine stabile Gleichgewichtslage besitzen, sondern durch äußere Einflüsse, wie es scheint hauptsächlich durch abwechselnde Temperatur, in den stabilen Zustand, in das rhombische Benzophenon übergehen. Die Ursache der Bildung jenes labilen Gleichgewichts scheint hohe Temperatur zu sein; das Oxydationsprodukt war wiederholt destillirt; bei der Darstellung des Methylphenylketons war starke Hitze angewandt und auch gewöhnliches Benzophenon, längere Zeit gekocht, ward nicht wieder fest und giebt wahrscheinlich bei richtiger Temperatur das monokline Produkt. Auch die Bildung durch Oxydation hat scheinbar Einfluss, wenigstens erhielt ich bei Oxydation der Diphenylessigsäure durch Chromsäurelösung schon beim Erkalten die monoklinen Krystalle, die sich jedoch sehr rasch verwandelten.«

2) Bibrompropionsäure. — Die Dimorphie dieser Substanz wurde bereits von Tollens und Münder (1871) entdeckt. Linnemann und Paul (1875) haben sodann die Veränderlichkeit des Schmelzpunktes aufgefunden.

»Saugt man die geschmolzene Bibrompropionsäure in feinen Röhrchen auf, lässt erkalten und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben fast ausnahmslos bei + 51° C. Zerreibt man dagegen einen Krystall, füllt das Pulver in ein dünnes Röhrchen und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben bei + 63°. Wiederholt man hierauf mit der so bei 64° C. geschmolzenen Substanz nach ihrem Erstarren im Röhrchen die Schmelzpunktsbestimmung, so findet man fast ausnahmslos den Schmelzpunkt nun bei + 51° C. Auch haben wir umgekehrt in einzelnen Fällen die bei + 51° C. geschmolzene Säure bei langem Verweilen bei Temperaturen zwischen 53° und 55° C. fest werden sehen, worauf die Probe erst wieder bei + 64° C. schmolz.

»Kurz, man hat es hier mit dem höchst interessanten und auch seltenen Falle der Doppelschmelzigkeit einer und derselben Substanz zu thun, welche auf einer Dimorphie beruht. Es ist uns denn auch gelungen, die Bibrompropionsäure unter bestimmten Bedingungen in ihrer zweiten, bei + 51° C. schmelzenden Form krystallisirt zu erhalten. In dieser Form erstarrt sie fast immer, wenn die bei + 64° C. geschmol-

zene Säure sich stark abkühlt, ohne zu krystallisiren, dann aber plötzlich bei niederer Temperatur fest wird; Bedingungen, die eben vorhanden zu sein scheinen, wenn man mit Capillarröhrchen operirt.«

Tollens (1875) bemerkt zu dieser Notiz:

»Es sei erlaubt, einige von mir kürzlich gemachte Beobachtungen über β-Bibrompropionsäure, welche ich seit zwei Jahren von zwei verschiedenen Darstellungen aufbewahrt habe, mitzutheilen; sie stimmen einigermaßen zu Linnemann's Mittheilungen und sind conform den von Münder und mir früher angegebenen und eine Erweiterung der letzteren.

»Die Säuren zeigen nach wiederholtem Umschmelzen und Pressen constant den Schmelzpunkt 64°—65°, falls ich den Schmelzversuch anstelle, wie es die Vorsicht erfordert, und wie wir ihn immer ausgeführt haben; nämlich, falls ich das Becherglas mit Wasser und den $1\frac{1}{2}$—2 mm weiten Röhrchen, in welche die gepulverte Substanz gegeben ist, langsam auf die gewünschte Temperatur und nicht viel höher kommen lasse, also z. B. bei 59°—61° die Flamme lösche, so dass durch die Hitze des unter dem Becherglase befindlichen Sandbades die Hitze auf ca. 65° steigt. Lasse ich jetzt rasch oder langsam erkalten, so zeigt sich fast ohne Ausnahme wieder der Schmelzpunkt 64°, falls ich dagegen höher oder gar bis zum Sieden des Wassers erhitze (jetzt natürlich in zugeschmolzenen Röhrchen), so zeigt sich der Schmelzpunkt auf 50°—51° herabgedrückt. Einige Male war er jedoch bei 64° geblieben und andere Male änderte er sich beim Umschmelzen in diesen um. Wieder andere Male war die geschmolzen gewesene, erstarrte Säure durch Luftblasen in mehrere Schichten getrennt, von denen einige bei 51°, andere bei 64° schmolzen. Während der Erhitzung von 51° auf 64° krystallisirte die geschmolzene Säure zuweilen wieder und letzteres war unfehlbar der Fall, wenn ich mit einem vorher in Berührung mit ursprünglicher Säure gebrachten Drahte den bei 51° geschmolzenen Inhalt der offenen Schmelzröhrchen berührte.

»Die in zugeschmolzenen Röhrchen befindliche, bei 51° schmelzende Säure behielt dagegen ihren Schmelzpunkt zuweilen lange bei und dies um so länger, je enger das Röhrchen und je höher und dauernder die Temperatur, der sie temporär ausgesetzt gewesen, jedoch immer änderte er sich in 64°, sobald ich die Röhren öffnete und den Inhalt mit bei 64° schmelzender Säure berührte.

»Ein sehr enges (ca. $\frac{1}{2}$ mm weites) Röhrchen, welches erst eine halbe Stunde in siedendem Wasser erhitzt, dann erstarrt und hierauf zwölf mal in 55° warmem Wasser geschmolzen und dann immer durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch zum Erstarren gebracht war, diente

zu den folgenden mikroskopischen Beobachtungen, bei deren Beschreibung ich der Kürze halber die bei 64° schmelzende β-Bibrompropionsäure mit $\beta\alpha$, die bei 51° schmelzende Modifikation dagegen mit $\beta\beta$ bezeichne.

»Etwas β-Säure wurde auf dem Objektträger mit möglichster Vorsicht geschmolzen und unter dem Mikroskop (schwache Vergrößerung (93 mal) mit weiter Distanz) mit etwas $\beta\alpha$-Säure berührt, wobei Rhomben ($\beta\alpha$) erschienen, welche bald zu dichten Massen erstarrten, und in welchen durch Berührung mit bei 64° schmelzender Säure keine Veränderung mehr hervorgebracht wurde.

»Andere mikroskopische Proben derselben Säure gaben bei gleicher Behandlung, jedoch ohne Berührung mit $\beta\alpha$-Säure, mehr nadelige oder federartige Krystalle, welche jedoch sogleich strahlig zusammenwuchsen; und noch deutlicher war dies der Fall mit einer auf dem Objektträger absichtlich vorher zum starken Dampfen erhitzten Probe. In einigen derartigen Objekten zeigten sich flache Tafeln mit nahezu rechten Winkeln (mittelst des Mikrogoniometers wurden 89,7°—91,6° gemessen), was in Präparaten der $\beta\alpha$-Säure nie der Fall ist.

»Als Ursache der Bildung der $\beta\beta$-Modifikation aus der ursprünglichen $\beta\alpha$-Säure kann ich, wie schon angeführt, bis jetzt nur Erhitzung oberhalb des Schmelzpunktes nennen, denn Gegenwart von Salpetersäure oder Oxalsäure (Wagner und ich hatten letzteres geäußert) ist ohne Einfluss, so dass, wie Münder und ich es zuerst angegeben haben, die Eigenschaft, zwei Formen zu zeigen, der reinen Säure zukommt.

»Die Bildung der schönsten Rhomben beobachtet man, wenn Gelegenheit zur Mutterlaugenbildung vorhanden ist, wenn also die Säure nicht ganz wasserfrei ist, oder wenn man ihr etwas Bibrompropylalkohol zusetzt, und das Durchfahren eines solchen Objekts unter dem Mikroskope mit einem $\beta\alpha$-Säure haltenden Drahte ist ein überraschender Versuch.

»Das Verhalten der beiden Modifikationen der β-Bibrompropionsäure ist vollkommen das von Zincke (1871) so genau beschriebene der Modifikationen des Benzophenons; der labilen, bei 26° schmelzenden Modifikation entspricht die bei 51° schmelzende $\beta\beta$-Säure, dem bei 48°—49° schmelzenden Benzophenon die bei 64° schmelzende stabile $\beta\alpha$-Bibrompropionsäure, und wie nach einiger Zeit das bei 26° schmelzende Benzophenon in das bei 49° schmelzende übergeht, so wandelt sich die $\beta\beta$-Bibrompropionsäure in offenen Schalen, beim Manipuliren, Pressen u. s. w., sowie besonders beim Berühren mit fermentartig wirkender $\beta\alpha$-Säure, nach einiger Zeit in die bei 64° schmelzende Modifikation um, während sie in zugeschmolzenen, engen Röhrchen oder in mit Deckglas

versehenen Präparaten länger (wie lange, habe ich nicht bestimmen können) der Umwandlung widersteht.«*)

3) Mononitrotetrabrombenzol. — V. v. Richter (1875) schreibt hierüber:

»Mononitrotetrabrombenzol zeigt ein eigenthümliches Verhalten, aus welchem hervorgeht, dass dasselbe in zwei verschiedenen Modifikationen besteht, ähnlich wie das von Zincke für das Benzophenon nachgewiesen ist. Bringt man die im Schmelzröhrchen geschmolzene Substanz durch rasches Abkühlen zum Erstarren, so schmilzt sie weit unter 90° — bei raschem Verfahren gegen 60° —, die erstarrte Substanz verwandelt sich allmählich (in etwa einer Stunde) in die constant bei 96° schmelzende Modifikation. Besonders rasch geht die Umwandlung, wenn man die Substanz wiederholt bei niedrigerer Temperatur schmilzt und abkühlt; hierbei bleibt die schon gebildete, bei 96° schmelzende Modifikation ungeschmolzen und ihre Menge vermehrt sich rasch bei jeder Abkühlung. Löst man das Nitrotetrabrombenzol in wenig kochendem absoluten Alkohol, so erstarrt die concentrirte Lösung beim Abkühlen zu feinen Nadeln, die sich beim Stehen (namentlich rasch im Sonnenlicht) in glänzende Blättchen verwandeln, die bei 96° schmelzen. Presst man die Nadeln zwischen Filtrirpapier rasch ab, so schmelzen sie schon unter 90°—80° und zeigen die oben angegebene Umwandlung in die bei 96° schmelzende Modifikation. Es scheinen daher die Nadeln die unbeständige, niedrig (gegen 60°) schmelzende Modifikation darzustellen; sie enthalten aber stets mehr oder weniger von der höheren Modifikation und es gelang mir nicht, erstere ihrer Unbeständigkeit wegen in reinem Zustande zu erhalten. Vielleicht erklären sich die von Fittica für die Nitrobenzoesäure beobachteten Schmelzpunkte aus ähnlichen, chemisch identischen Modifikationen.«

4) Schwefel. — Bereits früher wurde erwähnt, dass flüssiger Schwefel zwei (richtiger drei) Erstarrungspunkte besitzt, entsprechend den zwei (drei) krystallinischen Formen.

Um zu zeigen, dass aus dem Schmelzfluss sowohl oktaedrischer wie prismatischer Schwefel entstehen kann, füllte Gernez den flüssigen Schwefel in eine U-Röhre und erhielt dieselbe bei 100°. Wurde nun in den einen Schenkel ein Stückchen oktaedrischer, in den andern ein Stückchen prismatischer Schwefel eingeworfen, so veranlassten diese langsam fortschreitende Erstarrung, bis endlich die Krystallisationen unten in der Biegung des U-Rohres zusammentrafen. Die Grenzstelle war zu-

*) »Aehnliche Verhältnisse existiren mehrfach, ich erinnere mich z. B. der gelegentlich gemachten Beobachtung, dass geschmolzene und erstarrte Monochloressigsäure zuweilen ihr Ansehen sehr ändert, indem plötzlich von einer Stelle aus die ganze strahlige Masse von einer mehr opaken Krystallisation durchzogen wird.«

nächst nicht sichtbar, sie wurde es aber nach einiger Zeit, nachdem die Temperatur bis unter die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen gesunken war. In Folge der Umwandlung wurde nämlich nun der prismatische Schwefel in dem einen Schenkel des Rohres hellgelb und undurchsichtig, während der im andern Farbe und Durchsichtigkeit unverändert beibehielt.

Später gelang es Gernez, wie schon auf S. 195 mitgetheilt, noch eine dritte perlmutterglänzende, krystallisirte Modifikation des Schwefels aus dem Schmelzfluss zu erhalten, welche wohl mit der von mir früher beobachteten zu der rhombischen und monosymmetrischen, monotropen Modifikation identisch ist.

5) Stilbendichlorid. — Wird die geschmolzene Masse über den Schmelzpunkt erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten außer den (a. S. 206 besprochenen) Kryställchen der a- und c-Modifikation auch noch Kryställchen der schwer schmelzbaren b-Modifikation aus, welche sich indess den ersten beiden gegenüber völlig indifferent verhalten. Es tritt nicht nur keine Umwandlung derselben ein bei Berührung und Erwärmung, sondern selbst wenn die ganze Masse (bei niedriger Temperatur) geschmolzen oder gelöst wird, krystallisiren beide Theile in unveränderter Quantität wieder aus. Es krystallisiren um so größere Mengen der b-Modifikation aus, je höher man erhitzte, ja im extremsten Falle gelingt es, die ganze Masse als b-Modifikation erstarren zu lassen. Aus dem angegebenen Verschwinden der b-Modifikation in der geschmolzenen a-Modifikation weit unter ihrem Schmelzpunkt geht hervor, dass diese Modifikation in dem Schmelzfluss der a-Modifikation löslich ist. Sehr evident ist dieser Versuch, wenn man die a-Modifikation bei niederer Temperatur schmilzt und nun Krystalle der b-Modifikation hineinbringt, welche sich zum Theil auflösen, um so mehr, je mehr man erwärmt. Es geht daraus gleichzeitig hervor, dass diese Löslichkeit der b-Modifikation in der der niedrigen Temperatur entsprechenden flüssigen mit steigender Temperatur immer mehr anwächst, bis sie schließlich in der Nähe des Schmelzpunktes der höher schmelzenden einen unendlich großen Werth annimmt, da mit dem Schmelzen unbeschränkte Mischbarkeit eintritt. (O. L. 1877.)

6) Terpentetrabromide. — Aus dem Schmelzfluss des dritten Terpentetrabromids (Wallach 1885) bilden sich beim Erstarren zunächst große blätterige Krystalle (wohl identisch mit den gewöhnlichen, gemessenen), die nur langsam wachsen, die labile Modifikation. Allmählich setzen sich daran in regelmäßiger Stellung feine Nadeln der stabilen Modifikation, welche sich zu einem dichten, nur bräunlich durchscheinenden Gewirre verfilzen. Da, wo sie isolirt in der Flüssigkeit erscheinen, bilden sie schöne, stark lichtbrechende Sphärolithen. Die Differenz der Schmelzpunkte beider Modifikationen ist außerordentlich beträchtlich.

Die von Herrn C. Hintze gemessenen Krystalle gingen im Laufe der Zeit ganz von selbst ebenfalls in diese stabile Modifikation über und wurden deshalb undurchsichtig.

Dass dieselben, in den Schmelzfluss eingebracht, zu Nadeln auswuchsen, wie ich früher beobachtete, beruht somit ebenfalls darauf, dass sie sich beim Erwärmen sehr rasch umwandeln. (O. L. 1887.)

7) Schwefelsäureanhydrid zeigt zwei Modifikationen, die eine bei 48°, die andere bei 100° schmelzend.

8) Phtalophenon. — Beide Modifikationen bilden sich bei Erstarrung des Schmelzflusses, die eine (wahrscheinlich stabilere) in Form eines hexagonalen Prisma mit Basis, die andere in Form dünner Blättchen mit rhombischem Umriss. Direkte Umwandlung der einen in die andere Form wurde nicht beobachtet. Die (wahrscheinlich stabilere) hexagonale Modifikation schien bei mehrmaligem Umkrystallisiren überwiegend zu werden, doch ließ sich dies nicht mit Sicherheit entscheiden. (O. L. 1881.)

c) Erstarrungsgeschwindigkeit.

Auch bezüglich der Erstarrungsgeschwindigkeit besteht eine gewisse Analogie erstarrender Schmelzflüsse mit Lösungen. Im Allgemeinen wächst dieselbe, je mehr die Lösung, respektive der Schmelzfluss überkühlt ist, doch giebt es auch Fälle, in denen sich die Ueberkühlung so weit treiben lässt, dass ähnlich wie bei der Umwandlung physikalisch isomerer Modifikationen die maximale Geschwindigkeit überschritten und schließlich geradezu auf Null reducirt wird. Trotz der Anwesenheit von Krystallen vermag dann ein solcher Schmelzfluss nicht mehr weiter zu erstarren, d. h. in den krystallisirten festen Zustand überzugehen, er geht ganz allmählich in den amorph-festen über. Nur durch Wiedererwärmen lässt sich bewirken, dass die Erstarrung (in diesem Falle »Entglasung« genannt) weiterschreitet und sich auch da und dort in der Masse von selbst neue Krystalle bilden.

Bezüglich des Vergleichs der Erstarrungsgeschwindigkeit verschiedener Körper ist vor allen Dingen darauf zu achten, dass sie wesentlich davon abhängt, in welchem Maße die freiwerdende latente Wärme nach außen entweichen kann. In zweiter Linie wird sie davon abhängen, mit welcher Geschwindigkeit die dem Schmelzfluss entzogene (darin gelöst gedachte) feste Substanz in demselben wieder neu gebildet wird*).

Dieses Mischungsverhältnis von fester und flüssiger Substanz entspricht oberhalb der Temperatur, die als Erstarrungstemperatur bezeich-

---

*) Siehe pag. 684.

net wird, einer Untersättigung, unterhalb derselben einer Uebersättigung und bei der Erstarrungstemperatur gerade der Sättigung bezüglich der Krystalle der festen Substanz. Sollen letztere wachsen, so muss die Temperatur etwas tiefer liegen als der Erstarrungspunkt, die Lösung also etwas übersättigt sein. In dem Maße nun, als der wachsende Krystall den Uebersättigungszustand der Lösung aufzuheben sucht, stellt sich derselbe, weil eben das Mischungsverhältnis von fester und flüssiger Substanz durch die herrschende Temperatur bestimmt ist, immerfort von selbst wieder her, aus einem Theile der flüssigen Substanz bildet sich Lösung von fester. Diese Umbildung wird aber nicht momentan stattfinden, sondern wie alle chemischen Prozesse eine gewisse Zeit beanspruchen, mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit verlaufen. Ist die Umbildungsgeschwindigkeit eine sehr geringe, dann wird auch das Wachsen der Krystalle entsprechend langsam fortschreiten, die Erstarrung beansprucht außerordentlich lange Zeit, wie es bei zahlreichen Stoffen thatsächlich der Fall ist.

Besitzt ein Körper verschiedene feste Modifikationen, so wird jeder derselben eine andere Erstarrungsgeschwindigkeit zukommen, da nicht anzunehmen ist, dass sich alle Modifikationen mit gleicher Leichtigkeit aus der flüssigen zu bilden im Stande sind.

Einige messende Versuche hierüber sind von Gernez (1882) bei Phosphor und Schwefel ausgeführt worden.

Ein Körper, dessen Erstarrung ganz merkwürdig langsam von statten geht, ist das Glycerin. Lemoine berichtet, dass im Glycerin, welches durch Eiswasser kalt gehalten wurde, die nur nach Einwerfen eines Stückchens festen Glycerins eintretende Erstarrung mit so großer Langsamkeit erfolgte, dass mehrere Stunden nöthig waren, um einige hundert Gramm feste Masse zu erhalten. Wurde unter 0° abgekühlt, so erfolgte die Krystallisation noch langsamer.

Offenbar stand die Krystallisationsgeschwindigkeit in Beziehung zur Zähflüssigkeit, denn in gleichem Maße wurde durch Temperaturerniedrigung die Viskosität erhöht und bei — 20° floss das reine Glycerin nur noch sehr schwer.

Fasst man das flüssige Glycerin als eine Lösung des festen auf, so könnte die Zunahme der Langsamkeit der Ausscheidung allerdings durch die erschwerte Diffusion der Theilchen aus dem Gebiete der übersättigten Lösung zur Krystalloberfläche, wo gerade Sättigung herrscht, einigermaßen erklärlich erscheinen, doch ist eine solche Erklärung sicherlich unzureichend, denn es giebt zähere Substanzen, in denen die Krystallisation nichtsdestoweniger weit rascher von statten geht. Weit glaubhafter erscheint es, die Schwierigkeit liege in der Neubildung fester Substanz in der umgebenden flüssigen Masse, wodurch der durch Krystal-

lisation entzogene Theil immerfort wieder ergänzt und der Zustand der Uebersättigung aufrecht erhalten wird.

Vielleicht steht mit dieser langsamen Umbildung in der flüssigen Masse und der dadurch bewirkten Verzögerung der Erstarrung auch die Schwierigkeit mancher Schmelzpunktsbestimmungen im Zusammenhang. Die Schwierigkeiten ließen sich dann leicht beseitigen, wenn man die in Frage stehenden Temperaturen nicht nur für wenige Augenblicke, sondern Stunden oder Tage lang constant hielte.

Rüdorff (1872) bemerkt über den Erstarrungspunkt der Fette:

»Es ist nöthig, dass man das Fett bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, so dass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen, und dann unter Umschütteln abkühlen lässt. Hierbei tritt nur eine sehr geringe Abkühlung unter den Erstarrungspunkt ein und die Temperatur steigt dann höchstens 1° bis 2°.

»Bei Hammeltalg und Rindertalg ist selbst dies nicht möglich. . . . Die Masse erstarrt (wie Mischungen) nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern dieses geschieht ganz allmählich, während die Temperatur um viele Grade sinkt.

»Mit dem Erstarren eines Theiles der Mischung wird der flüssig bleibende Theil von anderer Zusammensetzung und erlangt dadurch einen sich stets ändernden Erstarrungspunkt. Es möchte dieses Verhalten der Mischungen ganz geeignet sein zu erklären, weshalb sich der Erstarrungspunkt des Hammel- und Rindertalges und anderer Fette so wenig genau bestimmen lässt. . . .«

Vielleicht beruhen die Differenzen der Schmelzpunktsbestimmungen bei Fetten wirklich in allen Fällen nur auf dem Einfluss fremder Beimischungen; es wäre indess nicht undenkbar, dass auch hier die Geschwindigkeit der Abkühlung von Einfluss ist und dass man durch längeres Constanthalten der Temperatur zu besseren Resultaten käme.

Gelingt es, unter Vermeidung des Eintritts der Erstarrung einen Schmelzfluss unter diejenige Temperatur abzukühlen, unter welcher die Erstarrung unmöglich wird, so bleibt derselbe amorph, d. h. ein Gemenge von fester und flüssiger Substanz ohne krystallinische Struktur, dessen Aggregatzustand zähflüssig oder auch fest sein kann.

Cinchonin z. B. liefert beim Erstarren sowohl, wie aus Lösungen gut ausgebildete Krystalle, begrenzt von Brachypinakoid, Prisma und Basis, bei rascher Abkühlung dagegen erstarrt es amorph.

Anthracen erstarrt in der Nähe des Schmelzflusses in sehr vollkommen ausgebildeten sechseckigen Tafeln, der unterkühlte Schmelzfluss hat dagegen große Neigung zum amorphen Erstarren.

Strychnin erstarrt ebenfalls sehr leicht amorph und man sieht

nur wenige feingegliederte dichte Krystallskelette auftreten, so lange die Masse noch nicht zu zähe ist u. s. w. (O. L. 1881.)

Da die Erstarrung bereits unmöglich wird, wenn eine Sättigung bezüglich der festen Modifikation nicht mehr erreicht werden kann, so ist wohl denkbar, dass in dem amorph erstarrten Schmelzfluss immerhin noch Neubildung von flüssiger in feste Substanz möglich ist und es steht damit in Uebereinstimmung, dass amorphe zähflüssig gewordene Schmelzflüsse ihren Aggregatzustand bei weiterer Abkühlung verhältnismäßig sehr rasch ändern und bald Zustände annehmen, die als feste zu bezeichnen sind, da schließlich Verschiebungselasticität nachweisbar wird, welche bei flüssigen Aggregatzuständen gleich Null ist. Bei organischen Körpern nennt man solche Zustände harzige, bei anorganischen glasige. Natürlich bezeichnen diese verschiedenen Benennungen keinen wesentlichen Unterschied, da eine bestimmte Grenze zwischen anorganischen und organischen Verbindungen nicht existirt, sie erinnern nur an die beiden vorzüglichsten Beispiele, Harz und Glas.

Frankenheim (1860) bemerkt bezüglich der Ueberschmelzung:

»Es giebt eigentlich, wie Lowitz schon 1794 in einer trefflichen Abhandlung nachgewiesen hat, nur eine Bedingung, welche das Bestehen einer Flüssigkeit unterhalb ihres Frierpunktes vollständig verhindert, nämlich ihre Berührung mit einem Krystalle gleicher Art. Außerhalb dieser Berührungsfläche kann sich eine Flüssigkeit, an welchen Körper sie auch grenzen und wie sie auch bewegt werden mag, stets mehr oder weniger unter ihren Frierpunkt abkühlen, ohne zu erstarren. Sobald sich aber ein Krystall an einer Stelle gebildet hat, pflanzt sich die Krystallisation von Theilchen zu Theilchen so lange fort, bis kein Theil, dessen Temperatur unter dem Frierpunkt geblieben ist, noch flüssig ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Tropfen erstarre, ist daher um so geringer, je kleiner er ist, und während ein einige Centimeter großer Tropfen, z. B. von Schwefel, nur unter sehr günstigen Umständen 10°—20° unter seinem Schmelzpunkte flüssig bleibt, ist nichts leichter, als ihn in einer offenen Glasschale in zahlreichen mikroskopischen Tröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten.

»Auch Niederschläge, sowohl aus chemischen Verbindungen, wie aus bloßen (cohäsiven) Auflösungen treten sogar dann leicht in Tropfen auf, wenn sie in normalem Zustande bei der Temperatur ihrer Bildung fest sein würden. Diese meistens sehr kleinen Tropfen erstarren gewöhnlich nach einiger Zeit bald zu einem einzigen Krystall, bald zu einer Krystalldruse, deren Individuen natürlich meistens so klein sind, dass das Ganze sich von den noch flüssigen Tropfen entweder gar nicht oder nur durch seine Undurchsichtigkeit unterscheiden ließ.«

Van Riemsdyk (1880) konnte Ueberschmelzung selbst bei Gold

beobachten. Wird das stark über seinen Schmelzpunkt erhitzte Metall unter Vermeidung aller Erschütterungen abgekühlt, so gelingt es, die Erstarrung bis unter Rothgluth zu verzögern. Erfolgt sie dann, so leuchtet das Metall in Folge der freiwerdenden Wärme plötzlich nochmals auf. Ein geringer Gehalt an Kupfer begünstigt die Ueberschmelzung.

Wenn die geäußerte Ansicht über den Zusammenhang von Erstarrungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit richtig ist, so wird man erwarten dürfen, dass alle Umstände, welche die letztere herabmindern, auch im Stande sein werden, die Erstarrung zu verzögern.

Dies gilt in hervorragendem Maße von allen fremden Beimischungen, welche die Zähigkeit der Lösung erhöhen, z. B. Glycerin bei wässrigen Lösungen, von Harzen bei öligen Flüssigkeiten, von glasartigen Körpern bei Schmelzflüssen.

In der That erstarrt nach Fuchs (Schweigger's Journal 67, 429) Bleioxyd glasig, wenn ihm auch nur eine geringe Menge von Kieselsäure beigemengt wird, welche mit einem Theil des Bleioxyds Bleiglas bildet. Nach Schott wird das Rauhwerden des Glases vor der Gebläselampe verhindert durch einen Zusatz von Thonerde.

Dass bei organischen Präparaten durch Beimischung harzartiger Körper die krystallinische Erstarrung sehr erschwert wird, ist eine so allgemein bekannte Thatsache, dass es müßig wäre, dieselbe noch weiter zu besprechen.

Frankenheim bemerkt über das amorphe Erstarren von Gemengen:

»Sogar homogene, zur Krystallisation sehr geneigte Körper pflegen, wenn sie geschmolzen und schnell abgekühlt werden, keine deutlichen Krystalle zu geben. Tritt aber noch eine fremde Substanz hinzu, die sich zwischen die gleichartigen Theile des Hauptkörpers legt, so geht zuweilen jede Spur von Krystallisation verloren. Wir haben oben den Einfluss kleiner Beimengungen von Kohle zu Eisen, arseniger Säure zu Talg angeführt. Ein kleiner Zusatz von Rauschgelb $As_2 S_3$ zu Realgar $As_2 S_2$ giebt, wie Hausmann anführt, diesem sonst zur Krystallisation sehr geneigten Körper ein ganz amorphes Aussehen.«

In manchen Fällen dürfte der die krystallinische Erstarrung hindernde Körper ein durch die Erwärmung entstandener isomerer Stoff sein. Ein ausgezeichnetes Beispiel dafür fand ich in dem Pseudochlorcarbostyril, welches sehr leicht, wie bereits auf S. 604 erwähnt, in das isomere Parachlorcarbostyril übergeht.

Wurde die ursprüngliche Substanz geschmolzen mit der Vorsicht, dass die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt stieg, so erstarrte sie beim Erkalten vollständig zu einem Aggregat dickprismatischer Krystalle der ursprünglichen Modifikation. Wurde dagegen der Schmelzfluss etwas stärker erhitzt, so erschienen zwar an einzelnen Punkten, wo die

Temperatur nicht allzu hoch gestiegen war, noch diese ursprünglichen Krystalle, allein sie vermochten nicht regelmäßig weiter zu wachsen, verzweigten sich sphärolithisch und stellten schließlich ihr Wachsthum ganz ein, der Rest des Präparates erstarrte amorph. Wurde noch stärker erhitzt, so schieden sich vereinzelt Kryställchen der isomeren Verbindung aus und bei sehr erheblicher Erhitzung erstarrte die ganze Masse noch während des Erhitzens in dieser stabileren Modifikation.

Schmilzt man diese, so kann aus dem Schmelzfluss nicht mehr wie bei physikalisch isomeren Modifikationen die labile Modifikation zurückgewonnen werden, das Erstarrungsprodukt ist vielmehr stets, ob langsam oder rasch abgekühlt werden mag, der isomere stabile Körper, auch ist keine Umwandlung von labiler in stabile Substanz im festen Zustande möglich. Scheinbar findet dieselbe zwar statt, indess in Wirklichkeit, wie früher erörtert, stets unter Vermittlung eines Lösungsmittels.

Wenn man auf die eine Seite des Deckglases einen Krystall der *a*-, auf die andere einen der *b*-Modifikation von Tribenzhydroxylamin bringt und nun erwärmt, bis dieselben schmelzen, so ziehen sich die entstandenen Flüssigkeitstropfen in den capillaren Raum zwischen Deckglas und Objektträger hinein und treffen in der Mitte desselben zusammen. Beim Erstarren, welches man am besten durch Einbringen erregender Krystalle und schwaches Erwärmen begünstigt, entsteht alsdann auf der einen Seite die eine, auf der andern die andere Modifikation. Dieselben treffen indess nicht, wie man erwarten sollte, in der Mitte zusammen, sondern es bleibt ein ziemlich breiter Raum amorpher Masse übrig, der weder durch Erwärmen, noch durch langes Liegenlassen zur Krystallisation zu bringen ist. (O. L. 1877.)

Wurden die *a*- und *b*-Modifikation von Benzanisbenzhydroxylamin von verschiedenen Seiten her durch Niederschmelzen unter das gleiche Deckglas gebracht, so wuchsen dieselben auf einander zu, indess eine ziemlich breite Schicht zwischen beiden konnte, wie im vorigen Falle, weder durch Erwärmen, noch durch längeres Liegenlassen zur Krystallisation gebracht werden. (O. L. 1877.)

Ist ein Körper im Stande, in mehreren festen physikalisch isomeren Modifikationen aufzutreten, so muss man übrigens ebenfalls von dem harzigen oder glasigen Zustande des Körpers annehmen, dass er nicht nur eine, sondern alle Modifikationen in bestimmtem, von der Temperatur und der Zeitdauer einer etwaigen Temperaturänderung abhängigen Mischungsverhältnis neben einander enthalte. Aus diesem Grunde ist auch zu erwarten, dass die Eigenschaften glasiger Substanzen in beträchtlicherem Maße als diejenigen krystallinischer von der Temperatur und der Dauer von Temperaturänderungen abhängen und dass sie im Allgemeinen nicht unwesentlich von den Eigenschaften der im isolirten

Zustande bekannten festen Modifikationen abweichen werden. Es wäre auch denkbar, dass sie feste Modifikationen enthalten, die selbst bei weitestgehender Untersuchung nicht im isolirten Zustande erhalten werden können aus dem Grunde, weil ihnen nicht die Fähigkeit zukommt, in krystallinischer Struktur sich auszuscheiden.

Jedenfalls werden zuweilen aus dem Schmelzfluss Modifikationen erhalten, die aus Lösungen nicht entstehen, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen. So z. B. krystallisirt nach Klein und Morel (1885) tellurige Säure, auf nassem Wege dargestellt, in tetragonalen Pyramiden, aus dem abkühlenden Schmelzfluss dagegen in langen rhombischen Nadeln.

Auf den die amorphe Erstarrung begünstigenden Einfluss allotroper Modifikationen ist bereits Frankenheim aufmerksam geworden. Er schreibt hierüber:

»Auf gleiche Weise wirkt nun ein geringer Zusatz eines allotropischen Körpers. Das Gefüge wird dem Ansehen nach amorph, der Bruch muschelig. Beim Erwärmen oder Erkalten tritt die Erstarrung oder Schmelzung zu gleicher Zeit ein, oder es bleibt ein überschmolzener Theil der einen Form einem erstarrten der andern Form beigemengt, und es treten alle Erscheinungen ein, die wir bei Fetten in niederer, bei den Glasarten in hoher Temperatur kennen gelernt haben. ....

»Wenn die Erkaltung der in hoher Temperatur gebildeten allotropischen Form rasch von statten geht, so wird in der Regel nur ein kleiner Theil umgewandelt. Ein schnell abgekühltes S_γ enthält auch in gewöhnlichen Temperaturen nur einen geringen in S_β oder S_α umgewandelten Antheil. Aber dieser reicht hin, um, wie jede andere Beimengung, die Bildung deutlicher Krystalle zu verhindern.

»Der flüssige Schwefel erhält sich ungeachtet seiner Berührung mit anderem festen Schwefel auch in niedrigen Temperaturen und ich habe oft gesehen, dass die krystallinischen Schwefelfäden, die sich durch ein überschmolzenes Schwefeltröpfchen hindurchzogen und dasselbe rasch zum Erstarren brachten, an der Grenze einer anderen, noch flüssigen Schwefelart zu wachsen aufhörten, ganz so, wie es bei der Berührung eines ganz heterogenen Körpers der Fall gewesen wäre. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer ist die Umwandlung allotroper Körper.«

Die dritte Modifikation (S_γ) des Schwefels, von welcher hier die Rede ist, ist der plastische Schwefel, eine zähe, kautschukartige, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse, welche durch Behandeln von stark erhitztem und rasch abgekühltem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten wird, indem der CS_2 den beigemischten löslichen Schwefel auszieht.

Der unlösliche Schwefel wurde zuerst von Deville (1848) bei dem

durch rasche Abkühlung der Schmelze erhaltenen weichen Schwefel gefunden, dann von Fordos und Gélis (1854) bei dem durch Fällung aus Chlorschwefel und unterschwefligsaurem Natrium erhaltenen.

Nach Deville ist derselbe beträchtlich löslich in Chloroform, Aether und namentlich Alkohol. Beim Aufbewahren verändert er sich nicht, geht dagegen in krystallinischen über, wenn er längere Zeit auf 100° erhitzt oder den Dämpfen von siedendem Wasser oder Alkohol ausgesetzt wird.

Wird nach Magnus (1857) plastischer Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung abgedampft, so scheiden sich zuerst oktaedrische Krystalle aus, schließlich aber bleibt eine weiche fadenziehende Masse, welche sich nach völligem Eintrocknen nicht wieder in Schwefelkohlenstoff auflöst.

Eine vierte Modifikation des Schwefels besteht nach Frankenheim aus schwarzen mikroskopischen Körnern, die sich im geschmolzenen Schwefel bilden. Diese Modifikation existirt in Wirklichkeit nicht und die beobachteten Körner sind nur eine Verunreinigung der Masse, wie zuerst Mitscherlich erkannt hat. Frankenheim hielt ihn für einen Bestandtheil des zähen Schwefels, wie aus folgender Stelle hervorgeht:

»Für den Schwefel habe ich schon vor vielen Jahren (1836) nachgewiesen, dass er im gallertartigen Zustande eine Verbindung des schwarzen, auch in hoher Temperatur festen Schwefels mit einer oder zwei minder feuerfesten Schwefelarten ist.«

Wird der Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, so ist er hellgelb dünnflüssig, erwärmt man weiter, so beginnt er unter gleichzeitigem Dunklerwerden bei etwa 150° dickflüssig zu werden und ist bei 170° bis 200° so zähflüssig, dass er nicht ausfließt, wenn man das Gefäß umkehrt, bei 330° bis 340° wird er wieder dünnflüssig, bleibt indess dunkel gefärbt. Bei rascher Abkühlung des stark erhitzten Schwefels erhält man eine zähe amorphe Masse.

Wird nach Frankenheim (1851) eine beträchtliche Menge Schwefel in einem Tiegel geschmolzen, so steigt die Temperatur regelmäßig auf 250°—260° und bleibt dann einige Zeit stationär. Gleiches gilt für das Sinken der Temperatur beim Abkühlen. Deville (1851) fand verlangsamte Abkühlung des geschmolzenen Schwefels bei 210°—175° C. und namentlich bei 155°—145° C.

Mit der Bildung des unlöslichen Schwefels stehen auch die Anomalien der Ausdehnung des flüssigen Schwefels in Zusammenhang. Die Untersuchungen von Pisati (1877) zeigten nämlich, dass die Ausdehnung des flüssigen Schwefels keineswegs eine gleichförmige ist, sondern dass, wie auch Scichilone beobachtet hatte, zwischen 160° und 170° in der Curve, welche die Aenderung des spezifischen Volumens darstellt,

sich ein Minimum findet. Es ist dabei nicht einerlei, ob der geschmolzene Schwefel direkt durch Schmelzen von krystallisirtem Schwefel erhalten wurde oder durch Abkühlung von zuvor stark (bis auf 300°) längere Zeit erhitztem flüssigen Schwefel, denn bei ersterem trat das Minimum weit stärker hervor als bei letzterem. Bei der gleichen Temperatur fand sich ferner ein Maximum der Capillarität, d. h. der Steighöhe in engen Glasröhren, welches gleichfalls beim ursprünglichen Schwefel deutlicher hervortrat, als bei dem lange erhitzten. Bezüglich der Zähigkeit zeigte sich bei 175° ein Minimum und von hier an rasches Anwachsen bis zu einem Maximum bei 195°.

15. Amorphe Körper.

a) Eigenschaften amorpher Körper.

Nach den bis jetzt zusammengestellten Thatsachen darf man wohl als wahrscheinlich annehmen, dass ein fester Körper und der durch Schmelzen aus ihm herzustellende flüssige Körper chemisch verschiedene Stoffe sind, in dem Sinne wie zwei physikalisch isomere feste Körper als von einander chemisch verschieden betrachtet werden können.

Giebt man die Möglichkeit dieser Auffassung zu, so muss auch die weitere Möglichkeit zugegeben werden, dass die feste Modifikation in der flüssigen löslich sein kann und dass amorphe Erstarrung wahrscheinlich nichts anderes ist, als Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welche nicht zur Krystallisation gelangte, sei es weil nur geeignete Krystallisationskerne fehlten, sei es weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig ist, Krystalle zu bilden*).

Je niedriger die Temperatur sinkt, um so concentrirter wird die Lösung sein, und so geht sie stetig aus der flüssigen Modifikation in die feste über, indem mit zunehmender Concentration nicht nur die Zähigkeit oder innere Reibung wächst, sondern von einem bestimmten Punkte an, dem Erhärtungspunkte, sich Verschiebungselasticität einstellt, die gleichfalls mehr und mehr zunimmt, bis die Substanz schließlich hin-

*) In dem Maße, wie die chemische Forschung fortschreitet, werden die reinen amorphen Körper seltener, d. h. die beobachteten Harze und Gläser stellen sich als Gemenge verschiedener Stoffe heraus. Man könnte deshalb geneigt sein zu vermuthen, dass es überhaupt keinen festen Körper gebe, dem die Fähigkeit zu krystallisiren nicht zukomme. Immerhin wäre es verfrüht, schon jetzt diese Annahme zu machen und für das Folgende ist dieselbe auch ohne Bedeutung. Eine solche würde sie erst erlangen, wenn es sich darum handelte, die Molekularconstitution des krystallinischen Zustandes zu erforschen.

sichtlich der elastischen Eigenschaften der krystallisirten ähnlich wird, mit dem Unterschiede allerdings, dass die Elasticität nach allen Richtungen dieselbe, beim Krystall dagegen verschieden ist.

Auch in anderer Hinsicht bleiben gewisse Unterschiede, deren Beurtheilung indess aus dem Grunde schwierig ist, weil man in der Regel nicht weiß, welche feste Modifikation in dem amorphen Körper als gelöst anzunehmen ist, zumal ein amorpher Körper namentlich dann mit besonderer Leichtigkeit gebildet wird, wenn mehrere feste Modifikationen existiren, von welchen zudem eine oder mehrere überhaupt krystallisationsunfähig sein können. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird alsdann auch die erhärtete amorphe Masse ein Gemisch mehrerer dieser Modifikationen sein und somit ein Vergleich mit den Eigenschaften einer derselben keine Berechtigung haben.

In der That hat man erhebliche Verschiedenheiten der Eigenschaften wohl in allen Fällen constatirt, in welchen eine vergleichende Untersuchung eines amorphen und krystallisirten Körpers durchgeführt wurde, von welchen mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden konnte, dass sie chemisch identische Stoffe (vergl. Seite 587) seien.

Bereits Magnus (1805) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Vesuvian und Granat im geschmolzenen amorphen Zustande ein bedeutend geringeres spezifisches Gewicht haben, als im krystallisirten. Deville (1855) beobachtete Aehnliches bei verschiedenen geschmolzenen Mineralien.

Quarz beispielsweise ist im amorphen Zustande um 0,17% weniger dicht, als im krystallisirten. Das spezifische Gewicht des durch rasche Abkühlung erhaltenen amorphen Schwefels ist um 7% kleiner, als das des oktaedrischen.

Schwefelantimon findet sich krystallisirt als Antimonglanz (Spießglanz) in rhombischen Krystallen (Dichte = 4,75) in der Natur. Wird dieser geschmolzen und rasch abgekühlt, so erstarrt er, wie Fuchs zuerst zeigte, amorph (Dichte = 4,15). Frankenheim hält diese amorphe Form für eine Modifikation, deren Umwandlungstemperatur höher liegt als der Schmelzpunkt. H. Rose fand, dass das amorphe Schwefelantimon ein Nichtleiter, das krystallisirte ein Leiter der Elektricität sei etc.

Bezüglich des Quarz ist Frankenheim der Ansicht, dass der amorphe Quarz identisch sei mit der aus Kieselgallerte erhaltenen amorphen Masse oder Opal, was sicherlich nicht zutrifft*). Seine eigenen Worte sind:

»Der Quarz geht in der höchsten Temperatur, die man im Oxyhydrogengebläse oder in dem Lichtbogen einer großen galvanischen Säule hervorbringen kann, in den Opal über.

*) Ueber künstliche Bildung von Opal als Niederschlag aus Thermalquellen siehe Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie. Braunschweig 1880, pag. 145.

»Der Opal und der Quarz entstehen beide sowohl in niedriger Temperatur, als in denen unserer Hüttenöfen und vieler geologischer Prozesse; aber je höher die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen, desto leichter bildet sich die Quarzmasse. Unter den aus Kieselerde bestehenden Mineralien sind viele bloß eine räumliche Verbindung von Opal und Quarz, welche aus den oben angegebenen Ursachen Jahrtausende unverändert neben einander liegen können. Quarzmasse in Opalformen kann in einer verhältnismäßig geringen Hitze etwa auf dieselbe Weise entstehen, wie arsenige Säure in kleinen Oktaedern in dem äußeren Umrisse von Gestalten, in welchen die glasige Säure zu brechen pflegt. In der That hat man Hyalithe gefunden, die ganz aus mikroskopischen Quarzkrystallen bestanden. Aber die Umwandlung von Quarz in Opalmasse oder die Pseudomorphose von Opal nach Quarz setzen eine sehr hohe, schwer zu erlangende Temperatur voraus. Die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung eintritt, sind daher noch sehr wenig untersucht. Man weiß bloß, dass Quarz in sehr hoher Temperatur zu einer sehr zähen Masse wird, die sich in lange Fäden wie Glas ausspinnen lässt. Diese sind, wenn nicht die Umwandlung in der abgekühlten Masse schon vollendet war, vermuthlich durch einen Zusatz von Quarz, der sich während der Abkühlung bildete, verunreinigte Opalmasse.

»Der Quarz hat die bekannte Form. Aber der Opal ist weit entfernt, das glasartige Gefüge zu haben, das man sonst an den sogenannten amorphen Körpern findet. Er hat ein poröses, seiner Entstehungsweise entsprechendes Gefüge. Denn diese bestand fast überall in einer, in gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur stattfindenden Zersetzung des Kieselerdehydrats.«

Nach alledem erscheint es auch nicht merkwürdig, wenn der Erweichungspunkt amorpher Körper mit dem Schmelzpunkt der festen Modifikation nur wenig übereinstimmt. So fand Wöhler (1841) z. B.:

Zucker . . .	Schmelzpunkt	160°	Erweichungspunkt	90—100°
Amygdalin . .	-	200°	-	125—130°
Sylvinsäure . .	-	140°	-	90—100°
Lithofellinsäure	-	205°	-	105—110°

Der Erweichungspunkt ist dabei nicht als bestimmte Temperatur angegeben, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, genau zu messen, bei welcher Temperatur die Verschiebungselasticität eben wirklich ganz verschwindet. Wöhler schloss auf die Erreichung des Erweichungspunktes nur aus dem Umstande, dass sich zwischen den angegebenen Temperaturen die Substanzen in Fäden ausziehen ließen. Bei plastischem Schwefel bestimmte er die Erweichungstemperatur als zwischen 90° und 100° liegend deshalb, weil zwischen diesen Temperaturen die Wirkung

der Oberflächenspannung die Verschiebungselasticität übersteigt, so dass unregelmäßige Bruchstücke Tropfenform annehmen.

Wöhler theilt freilich nicht die angegebene Ansicht bezüglich der Constitution der amorphen Körper; er nennt den Erweichungspunkt Schmelzpunkt und den amorphen Zustand, analog Frankenheim's Ansicht über den Opal, eine zur krystallisirten im Verhältnis der Dimorphie stehende Modifikation, auch glaubt er, dass manche Körper, z. B. krystallisirte arsenige Säure, sich durch Erhitzung direkt in den amorphen Zustand überführen lassen und erst bei noch höherer Temperatur schmelzen. Diese Ansicht widerspricht in gleicher Weise der Theorie wie der Erfahrung. Es ist in keinem einzigen Falle ein direkter Uebergang eines krystallisirten Körpers in einen amorphen festen Körper beobachtet worden.

In Bezug auf glasartige Körper im Allgemeinen bemerkt Frankenheim (1851):

»Das Ganze mag amorph erscheinen, aber dennoch bestehen die Gläser, wie die Körper mit zusammengesetztem Gefüge und wie Fett und Harz, aus kleinen, aber im Vergleich zu der Größe der Moleküle, wie die Atomentheorie sie verlangt, immer noch sehr großen krystallinischen Theilen. ....

»Alle Erscheinungen (bei Glas) verhalten sich wie in einem Körper, bei dem ein Bestandtheil in einer verhältnismäßig niederen Temperatur schmilzt, aber durch die Adhäsion der benachbarten festen Theile und sein mit dem der Hauptmasse fast übereinstimmendes spezifisches Gewicht verhindert wird, sich an der Oberfläche oder dem Boden zu sammeln. Mit dem Steigen der Temperatur löst sich der feste Theil mehr und mehr in dem flüssigen auf, das Uebrige bleibt suspendirt, bis endlich in einer sehr hohen, dem Schmelzpunkte der Kieselerde nahen Temperatur alle festen Bestandtheile aufgelöst sind, und das Ganze also zur Flüssigkeit geworden ist. ....

»In dieser (noch nicht so stark erhitzten) halbflüssigen Masse suchen sich die Bestandtheile nach ihrem spezifischen Gewicht zu lagern. Es bilden sich Strömungen und Schichten von ungleicher Dichtigkeit, die, wenn sie nicht durch beständiges Rühren beseitigt werden, das Glas zu optischen Zwecken unbrauchbar machen.

»In chemisch einfachen Körpern und sogar in Lösungen findet eine solche Trennung der Bestandtheile nach der Schwere nicht statt. Salzlösungen z. B. sondern sich, wenn sie einmal ein Ganzes bilden, nicht mehr in Schichten von ungleicher Sättigung ab*).

»Wenn die Temperatur der Glasmasse sinkt, so wird die Beweglich-

*) Vielleicht kommen bei optischen Gläsern Erscheinungen beschränkter Mischbarkeit (bei gewissen Temperaturen) in Betracht. Wenigstens können dieselben durch Ausschleifen der Schlieren und abermaliges Schmelzen verbessert werden. (O. L.)

keit in ihr vermindert. Aber trotzdem findet eine Sonderung der Bestandtheile statt, welche, wenn die Abkühlung langsam von statten geht, das Ganze zu einem undurchsichtigen Aggregate von Fasern und Körnern macht. Vielleicht ist damit auch eine chemische Veränderung verbunden. Aber die Erscheinungen finden auch schon durch den gewöhnlichen Krystallisationsprozess ihre vollständige Erklärung.«

Nach Allem, was oben über die Entstehung der amorphen Körper gesagt wurde, dürfte diese Ansicht von Frankenheim, nach welcher glasartige Körper Gallerten sein sollen, als hinfällig zu betrachten sein und ich erwähnte sie nur der Vollständigkeit halber.

b) Entglasung.

Ebenso wie die amorphen Körper durch stetigen Uebergang eines flüssigen Stoffes in einen festen beim Abkühlen entstehen, erleiden sie umgekehrt beim Erwärmen im Allgemeinen wieder eine stetige Umwandlung in denselben flüssigen Körper, aus welchem sie entstanden sind.

Frankenheim (1851) bemerkt hierüber:

»Die Mehrzahl der glasigen Körper hat auch der Wärme gegenüber ein von den Krystallen sehr abweichendes Verhalten. Diese gehen bei einer von äußeren Umständen fast unabhängigen Temperatur plötzlich in den flüssigen Zustand über, ohne erst in einen Zustand zu gelangen, welcher die Eigenschaften des festen und flüssigen vermittelt. Sie mögen gemengt sein; aber jeder Theil ist entweder fest oder flüssig, ohne dass die Nähe der Schmelztemperatur irgend eine dem krystallinischen Körper wesentliche Eigenschaft verändert hätte.«

Ganz besonders gilt dies, wenn die Erwärmung rasch geschieht. Erfolgt sie hingegen langsam oder wird die Temperatur gar längere Zeit hindurch constant gehalten, während die Masse bereits zähflüssig geworden ist, so vollziehen sich innere Umlagerungen, die nicht selten das Resultat haben, dass die Masse krystallinisch wird. Man bezeichnet diesen Vorgang als Entglasung. Einige Beispiele dafür sind folgende:

1) Schwefel. — Die beim Hartwerden des plastischen Schwefels sich bildenden Krystalle können dreierlei Art sein: rhombische*), monosymmetrische und die noch nicht näher bestimmte dritte Art, die zu den beiden vorigen im Verhältnis der Monotropie steht. (Siehe pag. 195 und 701.)

Wird plastischer Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, so bildet der Rest eine fadenziehende amorphe Masse von unlöslichem

*) Kühlt man nach Schützenberger (1868) geschmolzenen Schwefel langsam auf 90° C. ab, so bilden sich rhombische Krystalle.

Schwefel. Erwärmt man diese im Wasserbade, so geht sie unter Wärmeentwicklung in löslichen krystallinischen Schwefel über. (Weber 1857.)

Frankenheim glaubte auch krystallinischen unlöslichen Schwefel beobachtet zu haben. Vermuthlich beruht dies indess nur auf Täuschung, die dadurch veranlasst sein kann, dass ihm das Netzwerk von unlöslichem Schwefel, welches nach der Extraktion der darin enthaltenen Krystalle von löslichem Schwefel übrig bleibt, als krystallinische Bildung erschien, oder es hatte sich nach der Extraktion der unlösliche Schwefel in Krystalle von löslichem krystallinischen umgewandelt.

2) α-Triphenylguanidin. — Wurde der Schmelzfluss stark erhitzt und rasch abgekühlt, so erstarrte er amorph; wurde sofort wieder erwärmt, so ging er ebenso continuirlich wieder aus dem amorphen in den flüssigen Zustand über. Wurde das Präparat dagegen nach seiner Erstarrung einige Zeit der Ruhe überlassen und nunmehr erwärmt, so trat der stetige (continuirliche) Uebergang in den flüssigen Zustand nicht mehr ein, sondern es erfolgte Krystallisation (Entglasung) und zwar, wie dies der allgemeinen Regel entspricht, in Sphärokrystallen.

Je nachdem der Masse durch mehr oder minder starkes Erwärmen ein mehr oder minder hoher Grad von Beweglichkeit ertheilt wurde, waren die Sphärokrystalle grob- oder feinstrahlig. Eine genauere Betrachtung zeigte außerdem, dass auch bei gleicher Temperatur durchaus nicht alle Sphärokrystalle gleich gebaut waren. Einzelne (Taf. V *b*) waren sehr feinstrahlig und von einem scharfen Kreise begrenzt, andere dagegen grobstrahlig und zackig umgrenzt oder gar in getrennte Strahlen aufgelöst. Gewöhnlich setzten sich die letzteren an erstere an. Im polarisirten Lichte erschienen die feinstrahligen mit rother, die andern mit grüner Interferenzfarbe und entsprechend ihrer centralfasrigen Struktur beide mit schwarzem Kreuz. Wie schon früher (pag. 199) erörtert, sind die feinstrahligen Krystalle einer stabilen, die andern die einer labilen Modifikation.

Dass die Entglasung besonders dann leicht erfolgt, wenn die amorphe Masse einige Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen war, deutet darauf hin, dass selbst in der bereits ziemlich hart gewordenen Masse noch chemische Umsetzungen, sei es von labiler in stabile Modifikation, sei es von flüssiger in feste Substanz möglich sind. (O. L. 1885.)

Giraud (1886) findet durch makroskopische Beobachtungen, dass α-Triphenylguanidin geschmolzen und rasch abgekühlt harzartig erstarrt, sehr brüchig wird, durch Druck zwischen den Fingern wachsartig und klebrig und beim Erwärmen ebenso wieder allmählich flüssig wird, schließlich aber etwa bei 60° rasch krystallisirt.

3) Tetramethyldiamidotriphenylmethan. — Auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt und rasch abgekühlt er-

starrte die Substanz zunächst amorph. Wurde nun das Präparat ein bis zwei Tage lang einer Temperatur von etwa 50° ausgesetzt, so bildeten sich darin drei Arten von Krystallen aus, blättchenförmige, nadelförmige und feinstrahlig sphärolithische. Letztere hatten den niedrigsten, die nadelförmigen den höchsten Schmelzpunkt. Bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen wurde schließlich die blättchenförmige, wohl ihres Krystallisationsvermögens halber, vorwiegend, während man hätte erwarten sollen, dass die schwerst schmelzbare nadelförmige Modifikation die übrigen aufzehren würde. Es konnte aber nie eine direkte Umwandlung der einen Modifikation in die andere beobachtet werden. (O. L. 1880.)

4) Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Wurde ein durch Colophonium stark verdicktes Präparat so rasch abgekühlt, dass überhaupt keine Krystallisation eintrat, nunmehr einen Tag in der Kälte aufbewahrt, dann längere Zeit auf etwa 80° erhitzt und abermals rasch abgekühlt, so zeigten sich in demselben alle drei Modifikationen in gut ausgebildetem Zustande neben einander (die asymmetrischen erschienen dabei häufig als Zwillinge), aber in Folge der Starrheit der Masse trat keine weitere Aenderung ein, obschon, wie anzunehmen war, der Uebersättigungszustand durch die Krystallausscheidung nicht völlig beseitigt war*). (O. L. 1885.)

5) Selen. — Geschmolzenes Selen geht beim Abkühlen stetig in den festen glasigen Zustand über und zeigt etwa von 50° an Verschiebungselasticität, d. h. ist bei Temperaturen unter 50° als fester Körper zu bezeichnen.

Hält man nach Hittorf das amorphe Selen längere Zeit auf einer Temperatur über 90° (nach Regnault 96°), so tritt Entglasung ein und es verwandelt sich mit der Zeit, allerdings ziemlich langsam, vollständig in die krystallinische metallglänzende Modifikation, wobei gleichzeitig so viel Wärme frei wird, dass die Temperatur bis auf 230° steigen kann.

In Zusammenhang mit der Entglasung steht auch zum Theil die Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens durch Wärme**). Wird das amorphe Selen längere Zeit auf 200° erhitzt, so sinkt seine Leitungsfähigkeit (bei 200°) für den elektrischen Strom auf etwa ein Drittel ihrer anfänglichen Größe, doch verhält es sich nun wie ein metallischer Leiter, d. h. die Leitungsfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, während sie vorher zunahm. Bei bereits körnig gewordenem oder ursprüng-

*) Diese Art und Weise der Herstellung von Dauerpräparaten eignet sich auch für andere Substanzen.

) Untersuchungen über diese Verhältnisse haben Adams und Day (Proc. Roy. Soc. **25, 113, 1876), Kalischer (Rep. d. Phys. **17**, 563, 1881), Fritts (Sill. Journ. **126**, 465, 1883), Siemens (Ber. d. Berl. Akad. 1885, 147) und Kalischer (Wied. Ann. **31**, 101, 1887) ausgeführt. Siehe auch Seite 238.

lich krystallisirtem Selen zeigt sich diese Aenderung nicht. Der metallischleitende Zustand ist übrigens nicht beständig, denn beim Abkühlen nimmt die Leitungsfähigkeit wieder zu, ja selbst nach völliger Abkühlung schreitet die Umwandlung noch fort und die Leitungsfähigkeit wird sehr beträchtlich im Verhältnis zu solchem Selen, welches nur bis auf 100° bis 150° erhitzt worden war. Ehe die Umwandlung vollzogen ist, d. h. sofort nach der Abkühlung nach vorhergehendem Erhitzen, erzeugt das Selen bei Belichtung zwischen Kupfer- und Zinkelektroden eine elektromotorische Kraft. In dem Maße, als die Leitungsfähigkeit zunimmt, verliert sich diese Eigenschaft. Sie kehrt aber wieder, wenn das Präparat aufs Neue bis auf 200° (besser 190°—195°) erhitzt wird.

Man hat es hiernach höchst wahrscheinlich mit zwei grauen krystallinischen Modifikationen zu thun, welche zu einander im Verhältnis der Enantiotropie stehen und von welchen sich die gut leitende bildet, wenn die Entglasung bei 100° erfolgt, die weniger gut leitende bei 200°. Die complicirten Einwirkungen des Lichtes würden dann wohl auf partieller Umwandlung in die eine oder andere Modifikation beruhen. Eine sorgfältige Untersuchung hierüber, welche die Frage übrigens ebenfalls noch nicht zu entscheiden im Stande ist, hat neuerdings v. Uljanin (1888) ausgeführt. Er bestätigt zunächst, dass beim Erhitzen auf 195° nach der Methode von Siemens eine andere Modifikation des Selens entsteht, als beim Erhitzen auf 100°. Nur die erstere ist lichtempfindlich, die letztere zeigt weder eine Spur von elektromotorischer Kraft, noch Abnahme des Widerstandes bei der Beleuchtung. Bei Herstellung der ersten Modifikation war es wesentlich, dass die Abkühlung sehr langsam erfolgte.

Präparate, welche auf Temperaturen über 100°, aber nicht bis 195° erhitzt waren, zeigten beide Modifikationen neben einander, wie an der Beschaffenheit der Oberfläche unter dem Mikroskop erkannt werden konnte.

»Eine Bruchfläche oder eine durch Abschleifen mit feinstem Schmirgel hergestellte Fläche eines Selenstückes von einem unempfindlichen Präparat, das nur bis 100° erwärmt wurde, ist gleichmäßig krystallinisch mit scheinbar abgerundeten Unebenheiten. Eine gleich hergestellte Fläche eines Stückes von einem empfindlichen Präparat, das auf 195° im Paraffinbad erwärmt wurde, erscheint unter dem Mikroskop viel verwachsener, schneeflockenähnlich, und zeigt dabei eine hellere graue Färbung.«

Im übrigen stimmen die Resultate von v. Uljanin mit denen früherer Beobachter überein. Die Selenzellen wurden in der Art hergestellt, dass eine kleine Menge Selen zwischen zwei mit der belegten Seite aufeinandergelegten Platinspiegeln geschmolzen und letztere dann zwischen Fließpapier durch ein Gewicht kräftig zusammengepresst wurden. Um

eine Berührung der Spiegel zu hindern, waren an den Seiten zwei sehr dünne schmale Leisten aus Glimmer zwischengelegt. Ferner waren die Spiegel etwas gegen einander verschoben, so dass auf jeder Seite einer derselben vorragte. An diese Hervorragungen wurden nach der Methode von Röntgen Streifen von Messingblech mit Zinnloth, welches fest auf der Platinschicht haftet, als Elektroden angelöthet. Da die Platinspiegel alle Lichtarten in gleicher Weise abgeschwächt durchlassen, konnte mit derartigen Zellen nicht nur die Wirkung des Lichtes im Allgemeinen, sondern auch die der einzelnen Farben im Besonderen untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass im Brechungsspektrum die orangegelben Strahlen das Maximum der Wirkung ausüben, im Beugungsspektrum die gelbgrünen.

Die elektromotorische Kraft hat immer solche Richtung, dass die beleuchtete Seite den negativen Pol bildet. (Bei Beleuchtung von beiden Seiten heben sich die Wirkungen selbstverständlich gerade auf.) Schließt man die Elektroden durch ein Galvanometer, so bleibt bei constanter Beleuchtung auch die Ablenkung stundenlang constant. Bei Unterbrechung derselben verschwindet der Strom sofort ohne Nachwirkung, ebenso wie er auch bei Beginn sofort eintritt. Manche, doch nicht alle Präparate, zeigen einen Polarisationsstrom. Derselbe wird durch Beleuchtung geschwächt. Durch Wechselströme eines kleinen Induktoriums kann die Erregbarkeit, wenn sie sich im Laufe der Zeit vermindert hat, wieder hergestellt werden. v. Uljanin ist der Ansicht, dass sich die Erscheinungen durch Annahme zweier Modifikationen erklären lassen, von welchen die eine »lichtempfindliche« von dem Lichte auf irgend eine Weise in eine andere übergeführt wird, die andere »elektrolytische« entweder eine »Lösung zweier Selenmodifikationen« sein kann, welche durch den Strom getrennt werden oder eine Verbindung von Selen mit einer Verunreinigung des Präparates (Metall). Durch das Licht wird die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte begünstigt.

Regnault (1856) beobachtete bei langsamer Erstarrung des geschmolzenen Selens in der Nähe von 120° Wärmeentwickelung, welche auf innere Umlagerungen hinwies, das vollständig erkaltete Selen erwies sich indess glasig.

Vermuthlich ist die innere Umwandlung bedingt durch eine vorübergehende Bildung der hellgrauen krystallinischen Modifikation.

Ist die Entglasung noch nicht vollständig geworden, so kann sie wieder rückgängig werden, wie ich selbst durch mikroskopische Beobachtung gefunden habe. Die betreffende Stelle aus meiner Abhandlung über physikalische Isomerie (1877, p. 118) mit einigen Verbesserungen lautet:

Unter dem Deckglas auf dem Objektträger geschmolzen, erscheint das Selen als hellroth durchsichtige Flüssigkeit. Erwärmt man vorsich-

tig immer weiter, so treten bald in dieser Flüssigkeit, während sie sich immer dunkler färbt, da und dort schwarze Punkte auf, die sich immer mehr und mehr vergrößern und dadurch als sphärolithische Aggregationen von Krystallen der unlöslichen grauen Modifikation zu erkennen geben. Dass diese grau glänzenden Krystalle in der rothen Flüssigkeit schwarz erscheinen, hat, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung der Absorptionsverhältnisse zeigte, seinen Grund darin, dass die Krystalle selbst fast alles Licht, wenn auch sehr geschwächt, reflektiren bis auf das äußerste Roth, die Flüssigkeit dagegen umgekehrt beinahe alles bis auf diese Stelle im Roth absorbirt, so dass bei Beleuchtung durch das vom Objektiv zurückgeworfene Licht im Allgemeinen alles Licht absorbirt wird. Herrscht die Flüssigkeit vor, so erscheint die Masse roth, herrschen dagegen die Krystalle vor, so erscheint dieselbe grau.

Bald erfüllen die Krystalle das ganze Gesichtsfeld und bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt die ganze Masse zu einer kaum mehr durchsichtigen dunklen Flüssigkeit zusammen.

Lässt man nun wieder langsam abkühlen, so treten erst die Sphärokrystalle der grauen Modifikation auf und während diese sich langsam aber beständig wieder verkleinern, nimmt auch die dunkle Färbung der Flüssigkeit rasch ab und wir erhalten schließlich wieder die ursprüngliche hellrothe Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Abkühlung zu der gewöhnlichen amorphen rothen Modifikation erstarrt.

Geschieht die Abkühlung rasch, so entstehen die Krystalle der grauen Modifikation nicht, sondern die Flüssigkeit geht allmählich aus dem dunklen Zustande über in den hellrothen. Ebenso verhält es sich bei raschem Erwärmen, indem auch hier zuweilen noch momentan schwarze Krystalle entstehen und wieder verschwinden, zuweilen aber direkt der Uebergang aus dem rothen Zustand in den dunklen erfolgt.

Die bei der Erhitzung zunehmende Lichtabsorption und der Rückgang derselben bei der Abkühlung weisen darauf hin, dass in der Flüssigkeit eine chemische Umsetzung stattfindet, derart, dass sie in höheren Temperaturen theilweise als Lösung der grauen Modifikation aufzufassen ist*).

Als ich später mit einem anderen Selenpräparat das Rückgängigwerden der Entglasung wieder beobachten wollte, gelang es nicht mehr, möglicherweise in Folge einer durch größeren oder geringeren Gehalt des Selens an Verunreinigungen, vielleicht auch weil die Bedingungen zum Entstehen der hellgrauen (lichtempfindlichen und weniger gut leitenden) Modifikation nicht günstig gewählt waren. Durch eine eingehendere mikroskopische Untersuchung müsste hierüber noch Klarheit geschaffen werden.

---

*) Aus Zeitschr. f. Kryst. I, pag. 114 Anmerk.

Rammelsberg hielt das aus Selennatriumlösung krystallisirte Selen für eine dritte krystallinische Modifikation. Fröbel (1840) sah aus Wasserstoffselenid-Selenammonium eine rhombische Modifikation sich ausscheiden. Fabre (1887) führt aber auf thermochemischem Wege den Nachweis, dass die Selenniederschläge aus Lösungen von Alkaliselenür (also auch die von Rammelsberg und Fröbel untersuchten Modifikationen) immer die gewöhnliche metallische graue Modifikation sind, während das durch Fällung aus seleniger Säure mit schwefliger Säure erhaltene sogenannte amorphe Selen identisch ist mit dem glasigen.

Außer den metallischen Modifikationen existirt noch die monosymmetrisch krystallisirende rothe Modifikation (Mitscherlich 1856), (p. 214), welche möglicherweise bei den Aenderungen des Leitungswiderstandes auch eine Rolle spielt.

6) Aepfelsaures Bleioxyd. — Kuhlmann (1860) macht darauf aufmerksam, dass dieses Salz, aus concentrirten heißen Lösungen gefällt, eine weiche harzartige Masse bildet, dem plastischen Schwefel ähnlich, die aber ebenso wie dieser mit der Zeit, offenbar in Folge von Entglasung, brüchig wird.

7) Bor. — Das amorphe Bor ist ein grünlichbraunes Pulver, welches an der Luft erhitzt mit lebhafter Lichterscheinung und unter starkem Funkensprühen verbrennt. Erhitzt man es im Vacuum oder in einem indifferenten Gase, z. B. Wasserstoff, so wird es dunkler, härter und dichter und sein Vereinigungsbestreben mit Sauerstoff ist geschwächt. Aus einer Lösung in geschmolzenem Aluminium erhielten Wöhler und Deville rothgelbe oktaedrische Krystalle und schwarze metallglänzende Blätter, die indess in wechselnden Mengen Aluminium und Kohlenstoff enthielten. Nach W. Hampe haben die schwarzen Krystalle die Zusammensetzung AlB_{12}, die rothgelben $C_2Al_3B_{48}$.

8) Silicium. — Das amorphe Silicium ist ein braunes Pulver, welches sich an der Luft erhitzt entzündet. Wird es unter Luftabschluss erhitzt, so wird es dunkel chocoladenbraun und unentzündlich, es ist in die krystallisirte Modifikation übergegangen. Hierbei werden nach Troost und Hautefeuille 8120 Wärmeeinheiten pro Atom Silicium frei.

Deville (1855) unterscheidet außer dem amorphen ein graphitartiges Silicium, welches sich unter ähnlichen Umständen, wie Graphit, bildet und ein diamantartiges, welches Glas schneidet.

9) Tellur wird beim Erstarren des Schmelzflusses in hexagonalen rhomboedrischen Krystallen erhalten, deren Dichte nach Rammelsberg = 6,38—6,41. Aus der Lösung in Schwefelsäure durch Wasser gefälltes oder durch schweflige Säure reducirtes Tellur ist dagegen ein amorphes Pulver, dessen Dichte = 5,928. Vermuthlich ist auch hier Entglasung möglich.

10) Zucker. — Graham macht darauf aufmerksam, dass geschmolzener Zucker bis zu 105° F. abgekühlt, plötzlich bis zu 175° F. sich erhitzt, wenn man durch Kneten und Ausziehen die Entglasung befördert.

11) Benzanisbenzhydroxylamin*). — Wurde a-Benzanisbenzhydroxylamin geschmolzen, so krystallisirte es beim Erkalten in Sphärokrystallen, deren innere Spannung sich durch Entstehen sehr vieler Sprünge kundgab. Dieselben wuchsen nur so lange weiter, als die Masse noch etwas weich war. Bei gewöhnlicher Temperatur stellten sie ihr Wachsthum ein und die Masse blieb amorph.

Wurde b-Benzanisbenzhydroxylamin geschmolzen, so erstarrte es wie das vorangehende zuerst amorph, die amorphe Masse krystallisirte aber leicht, als sie zwischen zwei Uhrgläsern eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Aus einem Gemenge der a- und b-Modifikation schieden sich beide Arten von Krystallen ab, ein Weiterwachsen der einen in den andern konnte aber nicht constatirt werden. Dass indess dennoch die b-Modifikation, wie ihrem Schmelzpunkte nach zu erwarten steht, die labilste ist, giebt sich dadurch zu erkennen, dass stets mehr Krystalle der b-Modifikation auftreten und nach mehrmaligem Schmelzen schließlich die ganze Masse in diese umgewandelt ist.

c-Benzanisbenzhydroxylamin wächst in seinem erkalteten Schmelzfluss nur mit äußerster Schwierigkeit weiter und nur so lange derselbe noch sehr weich ist; wenigstens zeigten Krystalle, welche in die überschmolzene Masse gebracht wurden, selbst nach mehreren Tagen und beim Erwärmen keine Spur von Wachsthum, während sich bald ringsherum Krystalle der b-Modifikation ausbildeten, welche in kurzer Zeit das ganze Gesichtsfeld erfüllten. Wurde die amorph erstarrte Masse einige Zeit über dem Wasserbade erwärmt, so trat Entglasung ein, indem sich die Masse in ein Aggregat von Krystallen der b-Modifikation verwandelte.



Fig. 305.

Beim Erstarren eines Gemenges von a- und b-Benzanisbenzhydroxylamin zeigte sich sehr schön der Vorgang des Vornherschiebens einer Luftblase durch die wachsenden Krystalle, ja nicht nur Luftblasen, sondern selbst Tröpfchen einer anscheinend öligen Substanz, die sich wahrscheinlich in Folge der Zersetzung durch Erwärmung gebildet hatte, wurden weitergeschoben und gaben zur Entstehung sehr merkwürdiger Gebilde Anlass, insofern gleichzeitig an der Contaktstelle weit intensiveres Wachsthum eintrat, also sich hinter jeder Luftblase an dem wachsenden Sphäro-

*) Siehe Lossen, Liebig's Ann. d. Chem. Bd. 186, pag. 1.

krystall ein Auswuchs bildete, wie Fig. 305 zeigt. Dieselbe Erscheinung hatte ich bereits früher (1877) bei Isohydrobenzoinbiacetat beobachtet, bei welchem ebenfalls am Umfang der Sphärokrystalle häufig Vacuolen, offenbar in Folge der Contraktion der Masse beim Erstarren entstanden, die zur Entstehung mannigfach gestalteter Auswüchse Anlass geben, wie Fig. 306 zeigt, wobei die Form eines Auswuchses jeweils ganz davon abhängt, welchen Weg die Luftblase beim Fortschreiten einschlägt. Vermuthlich handelt es sich hier um eine Wirkung der Contaktbewegung, wie sie als Ursache der Trichitenbildung bei Styphninsäure (auf Seite 361) angenommen wurde.


Fig. 306.

Dass die Contaktbewegung wirklich im Stande ist, ähnliche Wirkungen hervorzubringen, kann man z. B. bei einem erstarrten Schmelzfluss von Salpeter sehen, zu welchem man geschmolzenes Silbernitrat (auf einem Objektträger unter Deckglas) hinzufließen lässt. Befindet sich an der Contaktstelle gerade eine Luftblase, so wird durch diese, wie die obere Hälfte der Fig. 307 zeigt, die Salzmasse bis zu gewissem Grade gegen Auflösung geschützt, so dass hinter der Luftblase ein spitz zulaufender Vorsprung stehen bleibt. Erfolgt aber bei fortschreitender Abkühlung Erstarrung, so sieht man umgekehrt die Spitze zuerst wachsen und fast momentan einen die Luftblase einschließenden krystallinischen Ring bilden. Beide Erscheinungen sind von lebhafter Contaktbewegung in der Nähe der Luftblase begleitet, welche offenbar eine Ausbreitung der substanzreicheren Lösung längs deren Oberfläche hervorzurufen strebt.


Fig. 307.

Die Figuren 308 und 309 zeigen eine andere hierher gehörige Erscheinung, welche ich bei Weinsäure beobachtete. Die Masse war sehr zähflüssig und die Ausbreitung der allmählich entstehenden Sphärokrystalle erfolgte nur langsam. Kam nun die fortschreitende Krystallmasse in Contakt mit einer Luftblase, so umgab sich diese, wie Fig. 308 zeigt, mit einem durch Verschiedenheit des Brechungsexponenten erkennbaren schmalen Hof und in kurzer Zeit wurde sie, wie Fig. 309 zeigt, von der Krystallmasse umwachsen.


Fig. 308.


Fig. 309.

Die Fig. 310 zeigt eine auffallende Trichitenbildung bei der Entglasung des Schmelzflusses von *c*-Tribenzhydroxylamin. Nachdem das Wachsthum der sphärolithischen Bildungen zum Stillstand gekommen war, zeigten sich nach einiger Zeit sehr stark gebogene, zuweilen haarartig dünne Auswüchse, welche sich schließ-

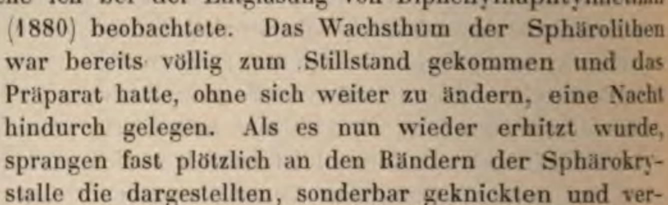

Fig. 310.

lich unter ähnlichen Erscheinungen, wie Trichiten überhaupt, verdickten. (O. L. 1877.)

In Fig. 311 sind schimmelartige Auswüchse an Sphärokrystallen dargestellt, welche ich bei der Entglasung von Diphenylnaphtylmethan



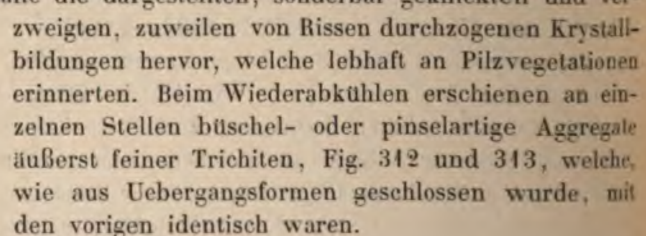
Fig. 311.



(1880) beobachtete. Das Wachsthum der Sphärolithen war bereits völlig zum Stillstand gekommen und das Präparat hatte, ohne sich weiter zu ändern, eine Nacht hindurch gelegen. Als es nun wieder erhitzt wurde, sprangen fast plötzlich an den Rändern der Sphärokrystalle die dargestellten, sonderbar geknickten und verzweigten, zuweilen von Rissen durchzogenen Krystallbildungen hervor, welche lebhaft an Pilzvegetationen erinnerten. Beim Wiederabkühlen erschienen an einzelnen Stellen büschel- oder pinselartige Aggregate äußerst feiner Trichiten, Fig. 312 und 313, welche, wie aus Uebergangsformen geschlossen wurde, mit den vorigen identisch waren.



Fig. 312. Fig. 313.



c) Perlitstruktur.

Besonders deutlich tritt der Unterschied amorpher und krystallisirter Körper dann hervor, wenn man die Wachsthumserscheinungen berücksichtigt. Man kann, wie schon früher hervorgehoben, wohl sagen, ein Körper scheide sich aus einer Lösung oder einem Schmelzfluss in krystallinischer Form aus, niemals aber, die Ausscheidung finde in amorpher Form statt*).

Es ist bis jetzt kein einziger Fall nachgewiesen, in welchem ein Körper in amorphem Zustande sich in ähnlicher Weise ausscheiden würde, wie im krystallisirten Zustande; im Gegentheil ist es geradezu Bedingung der Entstehung eines amorphen Körpers, dass sich derselbe nicht ausscheidet, sondern gelöst bleibt und ganz stetig das Lösungsmittel entzogen werde, sei es durch Verdunstung oder stetige Einwirkung von absorbirenden Stoffen, sei es durch allmähliche Umwandlung in feste Substanz, wie bei überkühlten Schmelzflüssen. Findet eine Ausscheidung eines festen Körpers statt, so kann sie nur krystallinisch, respektive kryptokrystallinisch sein, d. h. ein höchst feines Krystallmehl, dessen einzelne Partikelchen nicht mehr als Krystalle zu erkennen sind. Es ist ebenso niemals beobachtet, dass beim Einbringen eines Stückchens amorpher Substanz in eine übersättigte Lösung oder einen überkühlten Schmelzfluss dasselbe sich durch Anlagerung neuer Schichten amorpher Substanz vergrößert hätte, es kann also nach meiner Auffassung auch

*) … Niederschläge siehe pag. 508.

durchaus nicht etwa davon die Rede sein, dass dem amorphen Zustande die Kugelgestalt in ähnlicher Weise entspräche, wie die Krystallform dem krystallisirten Zustande, wie dies nicht selten behauptet wird.

So äußert sich Hirschwald (1873) über den Unterschied von amorph (flüssig) und krystallinisch:

»Das Flüssige, frei von jeder äußern Einwirkung, wie der Schwere und Adhäsion, tritt in Gestalt einer vollkommenen Kugel auf, die feste Materie bei vollständig freier Entfaltung ihrer Kräfte während des Uebergangs in diesen Zustand als Krystall.

»Hierin haben wir die Repräsentanten der beiden Aggregatzustände κατ' ἐξοχήν, nicht sowohl unterschieden durch die äußere Form, als weit mehr noch durch die Cohäsionsverhältnisse der von dieser umschlossenen Masse.

»Man denke sich gegenüber einem Krystall, beispielshalber einem Hexaeder von gediegenem Blei, einen flüssigen Bleitropfen, der, sich frei beherrschend, die Kugelform angenommen. Die Cohäsionsverhältnisse beider Körper stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit ihrer äußern Begrenzung. Die flüssige Bleikugel zeigt einen differenten Punkt, das Centrum der Kugel, von welchem aus sich die Dichtigkeit, nach allen Punkten der Peripherie hin, als gleichmäßig erweist, d. h. eine der äußeren Form entsprechende Continuität der Cohäsionsverhältnisse; dahingegen wird der hexaedrische Bleikrystall eine mannigfache Differenzirung in der Dichtigkeit*) seiner Masse erkennen lassen, jedoch so, dass gewisse Gruppen von Cohäsionsrichtungen, die mit der Krystallumgrenzung in genauester Beziehung stehen, sich als gleichwerthig erweisen.

»So bilden die drei zu den Hexaederflächen normalen Richtungen ein System gleicher Cohärenz; in derselben Weise die vier Oktaederflächennormalen, die sechs Dodekaederflächennormalen u. s. f., so dass in dem Hexaeder eine unendliche Anzahl differenter Cohäsionssysteme zu denken ist, auch ohne dass die nach diesen Systemen orientirten äußeren Begrenzungsflächen als wirkliche Combinationsflächen an dem Hexaeder auftreten.

»Stellt man sich nun vor, es werde der Bleikrystall allmählich und gleichmäßig erwärmt, so wird — da bekanntlich die Wärmecapacität eines und desselben Stoffes mit seiner Ausdehnung zunimmt, bei seiner Zusammenziehung aber sich vermindert — die durch die Wärme be- kte Ausdehnung des Bleihexaeders nach den differenten Cohäsions- tungen in der Weise eine verschiedene sein, dass dieselbe nach tung der größten Dichtigkeit am größten, nach Richtung der gering- Dichtigkeit dahingegen am kleinsten erweist.

*) Soll heißen lineare Dichtigkeit im Sinne der Molekulartheorie. (O. L.)

vollendet entwickelte in dieser Beziehung als eine Folge
Krystallisation fördernder oder störender Ursachen. So
die im Allgemeinen geringere Annäherung der in den La-
tstandenen Krystalle an die im Sinne der Symmetriegesetze
rmen gegenüber den in der Natur vorkommenden Minera-
ihrer überstürzten Bildung zu. So wenig nun gerade von
der sich mit der Darstellung von Krystallen beschäftigt, der
liche Einfluss äußerer Umstände auf das Krystallisationspro-
rede gestellt werden kann, so sicher drängt sich doch auch
mit der Summe der Versuche die unbestrittene Thatsache
ie Eigenschaft zu krystallisiren durch eine der Materie selbst
che Disposition mannigfach modificirt erscheint, an der geän-
re Umstände nichts zu ändern vermögen. Die Beobachtung
ı, Typen finden zu lassen für die verschiedene Krystallisa-
eit verschiedener Körper, zwischen welchen andere krystalli-
rper Uebergänge bilden, ja selbst der scheinbar diametrale
von Amorphismus und Krystallisation verschwindet, da es
giebt, die in ihrer Formbildung Uebergänge von einem
ände zu dem andern repräsentiren.«
gens hat schon Frankenheim (1851) darauf aufmerksam ge-
s solche Theorien nicht annehmbar sind. Ich gebe auch seine
gen wörtlich wieder.
man die Wirkungssphäre eines flüssigen Theilchens mit einer
leichen, so wird die eines Theilchens im Krystall einem El-
drei Axen oder einem Polyeder ähnlich. Jenes bleibt im
cht, wenn die Kugel beliebig gedreht wird, dieses hat dage-
abiles Gleichgewicht nur da, wo die Ellipsoide einander mit
Seiten berühren.
welche Lagerung der Theile giebt auch den amorphen Kör-
Fähigkeit, einen Widerstand zu leisten, für den es nur in der
hen Lage der krystallinischen eine genügende Ursache giebt?
welche das Dasein amorpher Körper annehmen, würden sich
llem die Aufgabe stellen müssen, den Unterschied zu erklä-
in allen Cohäsionserscheinungen zwischen den amorphen und
en Körpern und die Uebereinstimmung, welche zwischen ihnen
esten Körpern stattfindet. Aber dieses ist bis jetzt noch nicht
worden. . . .
habe hunderte von Pulvern, die auf sehr verschiedene Weise
präcipitirt) worden waren, mikroskopisch untersucht; aber wo
überhaupt erkannt werden konnte, war sie krystallinisch. Nie-
ich feste Körper gesehen, deren eigenthümliche Gestalt die
ein Cylinder und dergleichen war. . . .

»Dadurch tritt dann nothwendigerweise endlich der Fall ein, dass die Cohäsionsverhältnisse bei gesteigerter Erwärmung des Krystalls nach allen Richtungen hin gleich werden, d. h. der Körper giebt seinen festen Aggregatzustand auf und geht in den flüssigen über; der Bleiwürfel nimmt mit den Cohäsionsverhältnissen auch die Kugelform des flüssigen Bleitropfens an.

»Feste Körper, die in ihrer Cohärenz der homogenen Materie am nächsten kommen würden, wären diejenigen, welche mit Leichtigkeit eine Formveränderung erleiden können, ohne ihre Continuität aufzugeben.

»Wir nehmen daher an, dass feste Körper, die mit Rücksicht auf ihre Cohäsionsverhältnisse homogen sind, oder wie man gewöhnlich sagt, amorphe feste Körper, überhaupt nicht existiren.

»Wenn man sich nun die Combination sämmtlicher regulären Körper mit ihren Cohäsionaxen vorstellt, so erkennt man . . . . ., dass durch die ganze Reihe der regulären Körper hindurch ein allmählicher Uebergang stattfindet, so dass das Hexakisoktaeder, mit 24 gleichwerthigen Axen, den Cohäsionsverhältnissen des flüssigen Aggregatzustandes am nächsten steht.

»Dennoch bleibt immer zwischen den Continuitätsbedingungen des flüssigen kugelförmigen Tropfens und der differenten Cohärenz des Hexakisoktaeders ein so erheblicher Unterschied, dass derselbe in der Natur nicht wohl unausgefüllt zu denken ist. . . . .

»In der That giebt es denn auch im Mineralreich eine sehr bedeutende Anzahl von Aggregationsformen, die diesen Uebergang zu vermitteln scheinen. Es sind dies die kugelförmigen Gebilde, mit concentrisch strahliger Textur, wie solche besonders schön in künstlichen Glasschlacken und in den natürlichen Gläsern, vorzugsweise den Perliten, in zahlloser Menge porphyrartig eingesprengt erscheinen und andererseits an den Mineralien mit Glaskopfstruktur zu beobachten sind.

»Wie nun die Aggregationen der letzteren Art, durch unvollkommen ausgebildete Krystalle mit gekrümmten Flächen und polyedrischer*) Entwicklung, zu den vollkommensten Krystallgebilden hinüberführen, so schließen sich die kugeligen Gebilde mit kaum wahrnehmbarer Differenzirung ihrer Cohäsionsverhältnisse in allmählichen Uebergängen an die Aggregatform des Flüssigen an.«

Auch v. Hauer (1877) neigte zu ähnlichen Anschauungen hin, wie aus folgender Stelle einer seiner Abhandlungen hervorgeht.

»Die krystallinische Gestaltung im Gegensatz zum Amorphismus betrachtet man als eine einheitliche, allen krystallisirbaren Körpern in gleicher Weise innewohnende Eigenschaft. Man betrachtet das mehr

---

*) Scacchi, Z. d. d. geol. Ges. Bd. 15. 1862.

oder minder vollendet entwickelte in dieser Beziehung als eine Folge äußerer, die Krystallisation fördernder oder störender Ursachen. So schreibt man die im Allgemeinen geringere Annäherung der in den Laboratorien entstandenen Krystalle an die im Sinne der Symmetriegesetze gedachten Formen gegenüber den in der Natur vorkommenden Mineralien lediglich ihrer überstürzten Bildung zu. So wenig nun gerade von Demjenigen, der sich mit der Darstellung von Krystallen beschäftigt, der außerordentliche Einfluss äußerer Umstände auf das Krystallisationsprodukt in Abrede gestellt werden kann, so sicher drängt sich doch auch andererseits mit der Summe der Versuche die unbestrittene Thatsache auf, dass die Eigenschaft zu krystallisiren durch eine der Materie selbst eigenthümliche Disposition mannigfach modificirt erscheint, an der geänderte äußere Umstände nichts zu ändern vermögen. Die Beobachtung führt dahin, Typen finden zu lassen für die verschiedene Krystallisationsfähigkeit verschiedener Körper, zwischen welchen andere krystallisirbare Körper Uebergänge bilden, ja selbst der scheinbar diametrale Gegensatz von Amorphismus und Krystallisation verschwindet, da es Substanzen giebt, die in ihrer Formbildung Uebergänge von einem dieser Zustände zu dem andern repräsentiren.«

Uebrigens hat schon Frankenheim (1851) darauf aufmerksam gemacht, dass solche Theorien nicht annehmbar sind. Ich gebe auch seine Ausführungen wörtlich wieder.

»Kann man die Wirkungssphäre eines flüssigen Theilchens mit einer Kugel vergleichen, so wird die eines Theilchens im Krystall einem Ellipsoid mit drei Axen oder einem Polyeder ähnlich. Jenes bleibt im Gleichgewicht, wenn die Kugel beliebig gedreht wird, dieses hat dagegen ein stabiles Gleichgewicht nur da, wo die Ellipsoide einander mit gewissen Seiten berühren.

»Aber welche Lagerung der Theile giebt auch den amorphen Körpern die Fähigkeit, einen Widerstand zu leisten, für den es nur in der symmetrischen Lage der krystallinischen eine genügende Ursache giebt? Diejenigen, welche das Dasein amorpher Körper annehmen, würden sich also vor allem die Aufgabe stellen müssen, den Unterschied zu erklären, der in allen Cohäsionserscheinungen zwischen den amorphen und den flüssigen Körpern und die Uebereinstimmung, welche zwischen ihnen und den festen Körpern stattfindet. Aber dieses ist bis jetzt noch nicht versucht worden. . . .

»Ich habe hunderte von Pulvern, die auf sehr verschiedene Weise gebildet (präcipitirt) worden waren, mikroskopisch untersucht; aber wo die Form überhaupt erkannt werden konnte, war sie krystallinisch. Niemals habe ich feste Körper gesehen, deren eigenthümliche Gestalt die Kugel oder ein Cylinder und dergleichen war. . . .

»Die Eigenschaften der Körper mit fasrigem, blättrigem und körnigem Gefüge stehen vollständig in Einklang mit ihrer Zusammensetzung aus Krystallen. Diese sind oft so deutlich, dass man sie mit bloßem Auge, öfter, dass man sie mit dem Mikroskope erkennen kann. Aber wo dieses auch nicht möglich ist, zeigt die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Körper von gröberem Gefüge, dass alle diese Körper auf gleiche Weise gebildet sind. Die Bestandtheile sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, sowohl da, wo sie zu einer größeren Masse vereinigt sind, als da, wo sie als Pulver isolirt bleiben, ausschließlich krystallinisch. . . .«

Gegen den letzten Theil der Ausführungen Frankenheim's könnte man nicht mit Unrecht einen Einwand geltend machen. Dass chemische Niederschläge immer aus kleinen Kryställchen bestehen, ist durchaus nicht richtig, ebensowenig wie die Behauptung, dass solche Niederschläge nicht aus Kugeln, Cylindern u. s. w. bestehen können. Schon die einfache Fällung einer alkoholischen Harzlösung durch Wasser u. dergl. liefert Beweise des Gegentheils. Die auftretenden Harzpartikelchen sind sicher nicht krystallinisch und ihre Form ist, wenn auch gewöhnlich sehr unregelmäßig oder nicht deutlich erkennbar, immerhin in einzelnen Fällen sehr nahe kugelförmig oder cylindrisch. Dieser scheinbare Widerspruch gegen die Behauptungen Frankenheim's tritt dann auf, wenn man übersieht, dass gefordert ist, dass die betreffenden Körperchen sich direkt im festen Zustande ausscheiden, als feste Körper wachsen. In den genannten Fällen geschieht dies keineswegs, sondern es scheiden sich zunächst feine Tröpfchen harzreicher Lösung aus, indem sich die Lösung bei zunehmendem Wassergehalt in zwei Schichten theilt, und erst allmählich wird diesen Tröpfchen bei fortschreitendem Zufluss von Wasser mehr und mehr Alkohol entzogen, bis sie schließlich fast (nicht ganz) frei von solchem sind, also wesentlich nur noch aus fester Substanz bestehen, die natürlich angenähert noch die Form des kugeligen oder länglichen Tropfens besitzt.

Ein wirklicher Einwand, der sich gegen die Ansichten Frankenheim's erheben lässt, ist der, dass bei Harzen und Gläsern die feste Substanz in Partikelchen, die nicht molekular sind, in Mischung enthalten sei. Hierfür fehlt jeder Anhaltspunkt und auch jede Wahrscheinlichkeit, wie schon oben bemerkt wurde.

Hirschwald sucht eine Annäherung an die dem amorphen Zustande angeblich entsprechende Kugelgestalt durch Bildung von Sphärokrystallen und Perlitkörnern. Was die ersteren anbelangt, so wurde deren Bildungsweise bereits eingehend erörtert, die letzteren dagegen erfordern noch nähere Besprechung.

Der Perlit ist ein [illegible]dian-, also glasartiges Gestein, welches nich

wie andere Gläser (abgesehen von krystallinischen Ausscheidungen) gleichmäßige innere Struktur besitzt, sondern aus aneinandergebackenen Kügelchen zu bestehen scheint, deren Zwischenräume aber nicht hohl, sondern ebenfalls mit Glasmasse ausgefüllt sind. Ich gebe hier die Beschreibung von Zirkel, der dieselben zum ersten Male mikroskopisch näher untersucht hat, wörtlich wieder:

»Der Perlit besteht bekanntlich der Hauptmasse nach aus einzelnen rundlichen oder durch gegenseitige Pressung eckig gedrückten, glasigen oder etwas emailartigen Kügelchen, welche selbst nach Art einer Zwiebel aus einzelnen concentrisch schaligen, lamellaren Umhüllungen zusammengesetzt sind. Bisweilen liegen die Kügelchen unmittelbar neben einander und ihre äußersten Häute zerfließen in einander (eigentlicher Perlit), bisweilen sind sie spärlicher in einer compakten, nicht rundkörnig ausgebildeten Glas- oder Emailmasse eingewachsen (Obsidianperlit), bisweilen sind noch dazu zwischen ihnen Krystalle von Sanidin und Magnesiaglimmer ausgeschieden (porphyrartiger Perlit) oder Sphärolithe vertheilt (Sphärolithperlit).



Fig. 314.

»In den Dünnschliffen der echten Perlite (Fig. 314) treten natürlich die Durchschnitte der zwiebelähnlichen Glaskörnchen als mehr oder weniger regelmäßig gerundete Figuren hervor, welche concentrische Curven in sich enthalten. Diese Curven sind aber gewöhnlich nicht geschlossene Ringe, sondern stellen nur Kreissegmente dar. Die einzelnen Schalen sind gewöhnlich ganz gleichfarbig. . . . Eine wider alle Erwartung sich darbietende Thatsache ist es, dass die krystallinischen Erstarrungsprodukte ohne jedwede Beziehung zu der concentrischen Textur der Perlitkügelchen gruppirt sind; in den einzelnen Kügelchen liegen hier die belonitischen Nadeln in vollständiger Unordnung kreuz und quer durcheinander, dort durchsetzen Ströme winziger, zusammengehäufter Belonite in ganz willkürlicher Weise die Glasschalen eines Perlitkorns oder ziehen sich in anhaltendem, sei es geradem, sei es gekrümmtem Verlaufe ungehindert durch mehrere benachbarte Perlitkörner hindurch. Die mikroskopische Entglasung und perlitische Schalentextur sind von einander vollkommen unabhängig. Um so weniger haben Perlitkörner und Sphäro-

lithe irgend etwas gemeinsam*). Die Perlittextur scheint eine reine Contraktionserscheinung zu sein. ...

»Die bei den Perlitkörnern gar manchmal sich zeigende Erscheinung, dass die mikroskopischen Fugen nicht nur zwischen den einzelnen Körnern, sondern auch namentlich zwischen den einzelnen Glasschalen bei gekreuzten Nicols als schmale lichte gekrümmte Linien erscheinen, ist wohl auf Depolarisation des Lichtes an den Wänden dieser feinen Spältchen zurückzuführen.«

Eine Erklärung der Perlitstruktur lässt sich leicht finden, wenn wir gerade die in der Anmerkung hervorgehobene Differenz der Ausscheidungsprodukte im Innern der Perlen und in der Zwischenschicht beachten. Es erinnert dies sehr an Erstarrungsprodukte, welche entstehen, wenn ein grobkörniges Gemenge verschiedener Substanzen nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt und dann wieder abgekühlt wird. In solchem Falle haben die aus den einzelnen Körnern entstehenden Schmelzflüsse nicht Zeit, sich durch Diffusion oder Strömungen in Folge von Dichtedifferenzen zu vereinigen, insbesondere, wenn dieselben sehr zähflüssig sind. Wohl vermischen sie sich aber in den Grenzzonen und hier findet dann amorphe Erstarrung weit leichter statt, als im Innern. Freilich wird sich letzteres nun wieder im Allgemeinen in Krystalle der ursprünglichen Substanz zurückverwandeln, was im Falle des Perlits nicht zutrifft. Es giebt indess eine große Anzahl von Substanzen (z. B. Quarz), die nicht die Eigenschaft haben, aus dem Schmelzfluss wieder auszukrystallisiren. Besteht die betreffende Substanz aus mehreren Bestandtheilen, so ist wohl möglich, dass einzelne derselben in dieser Weise beim Abkühlen amorph erstarren und die Grundmasse des Perlitkorns bilden, andere dagegen sich wie aus einer Lösung in dieser Grundmasse in Form von Mikrolithen ausscheiden. Strömungen, welche, so lange das Glas noch zähe ist, stattfinden und welche natürlich die ganze Masse ergreifen, richten die Mikrolithen im Sinne der Stromrichtung und erzeugen so den Eindruck, als ob Ströme von Mikrolithen durch das Perlitkorn hindurchgedrungen seien. Auch die gegenseitige Abplattung der Perlitkörner erklärt sich so ohne weiteres.

In ähnlicher Weise wie die Perlitkörner erklären sich vermuthlich einige Beobachtungen von Leydolt, welche ebenfalls auf schlierenartige Differenzen in der Zusammensetzung einer Glasmasse zurückgeführt wer-

*) »Gegenüber den zahlreichen neuerdings angefertigten Präparaten muss es als ein Zufall betrachtet werden, dass in einem früher vereinzelt untersuchten Perlit von Brecalone (Euganeen) die Glasmasse, welche die Perlitkügelchen enthält, vollkommen rein ist, letztere dagegen durch kreuz und quer liegende Belonite entglast sind.«

den können, speziell auf die Concentrationsänderung einer Lösung in der Nähe von wachsenden Krystallen. Leydolt (1852) schreibt nämlich:

»Ich bin im Besitze eines Glases, welches noch von jener Zeit herrührt, als Professor Scholz sich mit Versuchen, Flintglas zu erzeugen, beschäftigte. Die Hauptmasse dieses Glases ist von grünlicher Farbe und vollkommen durchsichtig. Im Innern derselben befinden sich viele undurchsichtige weiße Körper, die man auf den ersten Blick für umgeschmolzene Theile halten möchte. Eine genaue Untersuchung aber zeigt, dass dieselben theils ganz regelmäßig ausgebildete Krystalle, theils Verbindungen von mehreren Individuen zu Krystallgruppen und kleinen eingewachsenen Kugeln sind. Die regelmäßig ausgebildeten Krystalle sind ganz in der Glasmasse eingeschlossen, haben ungefähr eine halbe Linie im Durchmesser und, soweit man ohne Messung bestimmen kann, die Gestalt eines Oktaeders. Sie sind weiß, durchscheinend, haben einen Demantglanz und eine Härte von 5,5. . . . Die nächsten Glastheile um die Krystalle vereinigen sich selbst zu einer kleinen, den Krystall umschließenden Kugel, die beim Zerschlagen als solche sich von der übrigen Masse trennt und oft schon im Glase durch eine Trennungslinie erkennbar ist. . . .

»Bei dem erwähnten Flintglase wurden die Bestandtheile der ganzen Glasmasse geschmolzen und dann der Ofen geschlossen, so dass sich die flüssige Glasmasse möglichst langsam abkühlte. In der weichen teigartigen Masse konnten die Atome der Substanz, aus welcher die Krystalle bestehen, sich von der übrigen Masse trennen und regelmäßig anlagern. Dies muss aber auch geschehen sein, denn anders ist das Entstehen und Vorhandensein der eingewachsenen Krystalle nicht erklärbar. Die Substanz der Krystalle hatte sich also aus der übrigen Masse ausgeschieden.«

Hierher gehört ferner die folgende Beobachtung von Leydolt, bei welcher die Schlieren in der Nähe von Luftblasen durch Anätzen zur Anschauung gebracht wurden.

»Wenn man die Rückstände von der Flusssäurebereitung mit Wasser verdünnt in ein Glasgefäß giebt und längere Zeit stehen lässt, so wird das Glas von der sehr verdünnten Säure angegriffen und zeigt die schönsten Zeichnungen, wie man sie häufig bei Achaten findet; um jede Luftblase*) im Glase zeigen sich concentrische Ringe und an vielen Stellen werden Krystalle sichtbar.«

Auch Splittgerber und Fournet wollen amorphe Ausscheidungen in Glas beobachtet haben, doch findet Schott (1875) diese Erfahrungen nicht bestätigt, hält vielmehr alle Ausscheidungen, die dabei in Betracht kamen, für krystallinisch.

*) Vergl. auch über die Oberflächenhaut Seite 253.

d) Entglasung durch Feuchtigkeit.

Wie schon früher (pag. 616) eingehend besprochen, giebt es für einen amorphen Körper nicht wie für einen krystallisirten einen Sättigungspunkt, er löst sich immer auf oder bleibt wenigstens indifferent, mag die Concentration der Lösung gering oder groß sein. Befindet sich gleichzeitig die krystallinische Modifikation in der Nähe in der gleichen Flüssigkeit, so wächst diese, während die amorphe sich auflöst, und mit mehr oder minder großer Geschwindigkeit, je nach der Geschwindigkeit der in der Lösung sich vollziehenden Umbildungsprozesse, erfolgt nach und nach völlige Aufzehrung des amorphen Körpers durch den krystallinischen, Entglasung unter Vermittlung des Lösungsmittels.

So z. B. gehen amorphe Niederschläge von Schwefel oder Selen, in einem Lösungsmittel suspendirt, allmählich ganz von selbst in krystallinischen Schwefel respektive Selen über, indem die sich da und dort von selbst bildenden Krystalle allmählich die ganze amorphe Masse unter Vermittlung des Lösungsmittels aufzehren*). Auch die Entglasung von glasiger arseniger Säure, obschon scheinbar im festen Zustande stattfindend, ist nichts anderes, als eine Umwandlung unter Vermittlung eines Lösungsmittels, nämlich einer äußerst dünnen Schicht adsorbirter Feuchtigkeit. Man kann die Umwandlung sehr gut verfolgen, wenn man Stückchen der glasigen Säure auf den Objektträger des Mikroskops in einen Wassertropfen bringt und mit einem Deckglas bedeckt. Die Kanten und Ecken der Glasstückchen runden sich zunächst in Folge der Auflösung ab, es bildet sich eine in Bezug auf die oktaedrischen Krystalle übersättigte Lösung, aus der alsbald da und dort kleine Oktaederchen ausfallen, die allmählich die ganze Glasmasse aufzehren**). Wird ein größeres Stück der glasigen arsenigen Säure in Wasser gelegt, so ist es nach einiger Zeit ohne Verlust des Zusammenhangs und ohne erhebliche Beeinträchtigung seiner Durchsichtigkeit in ein Aggregat oktaedrischer Krystalle verwandelt.

In vollem Widerspruch hiermit stehen ältere Beobachtungen von H. Rose (1841) und Christison (1835), welche offenbar auf Täuschung beruhen. H. Rose bemerkt nämlich:

»Christison hat die Bemerkung gemacht, dass, wenn glasartige

*) Mikroskopische Untersuchungen über das Krystallinischwerden von in Oel suspendirten Schwefelblumen hat bereits Ehrenberg (1840) ausgeführt.

**) In wie weit die Löslichkeit von krystallinischer und amorpher arseniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur (15°) verschieden ist, hat Buchner (1873) ermittelt. Er fand, dass sich 1 Theil der ersteren in 46 Theilen Wasser löst, 1 Theil der letzteren schon in 30 Theilen Wasser.

arsenige Säure unter Wasser aufbewahrt wird, sie den glasartigen Zustand beibehält und nicht in den porzellanartigen übergeht. Ich fand diese Thatsache bestätigt. Ich habe glasartige arsenige Säure sowohl unter Wasser, als auch unter Alkohol mehrere Jahre hindurch aufbewahrt und gefunden, dass sie glasartig bleibt, während ein Theil derselben Säure durchs Aufbewahren an der Luft nach einiger Zeit porzellanartig wurde. Dieselbe glasartige Säure wurde ferner mehrere Jahre hindurch trocken, aber beim vollkommenen Abschluss der Luft aufbewahrt; sie blieb in diesem Falle vollkommen glasartig.« *

Bereits Cl. Winkler (1885) hat auf das Irrige der ersten Beobachtungen hingewiesen.

»Glasige arsenige Säure, welche $2^1/_2$ Jahre im Vacuum oder trockener Luft, trockenem Wasserstoff oder trockener Kohlensäure in hermetisch zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt war, hatte sich thatsächlich nicht in porzellanartige, d. h. oktaedrische verwandelt, wohl aber solche, die an freier Luft oder in Gefäßen aufbewahrt wurde, die nur durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet worden waren. Es erfolgt somit die Umwandlung unter Einwirkung von Wasserdampf. Die widersprechenden Angaben über die Löslichkeit der amorphen Säure erklären sich dadurch, dass sie während der Lösung in oktaedrische übergeht, welche sich theilweise ausscheidet.

»Wenn man nun erwägt, dass das Streben, in gelösten Zustand überzugehen, der amorphen arsenigen Säure in höherem Grade zukommt als der krystallinischen, wenn man ferner in Berücksichtigung zieht, dass die Lösung des Arsenglases in kurzer Zeit Krystalle von oktaedrischer arseniger Säure abzusetzen beginnt, selbst dann, wenn keine Concentration durch Wasserverdunstung eintritt, so gelangt man von selbst zu einer ungezwungenen Erklärung des am Arsenglase zu beobachtenden Umwandlungsprozesses. Auf das der freien Luft dargebotene Arsenglas wird sich bei jeder geeigneten Temperaturveränderung Wasser in Gestalt eines Thaubeschlages absetzen und, selbst wenn dieser unendlich dünn sein sollte, eine geringe Menge arseniger Säure in Lösung überführen. Die gebildete Lösung gelangt aber nach kurzer Zeit zur Auskrystallisation, erleidet also eine Gehaltsverminderung und in Folge davon vermag sie ihre lösende Wirkung auf eine neue, darunter liegende Schicht Arsenglas auszuüben, auch diese in krystallisirte arsenige Säure umwandelnd. So wird im Laufe der Zeit Schicht um Schicht von der Einwirkung des Lösungsmittels ergriffen, bis die Umbildung sich bis in den Kern hinein vollzogen hat.«

Einige weitere hierher gehörige Beispiele sind folgende:

Gerstenzucker. — Bereits Kuhlmann (1860) weist darauf hin, dass die amorphe Masse bei längerem Liegen an der Oberfläche krystal-

linische Struktur annimmt. Auch gewöhnlicher amorpher Zucker wird bei längerem Liegen an feuchter Luft allmählich undurchsichtig, offenbar in Folge von Entglasung unter Vermittlung absorbirter Feuchtigkeit. Giraud (1886) findet Aehnliches bei amorphem

α-Triphenylguanidin. — Flüssigkeiten, insbesondere Aether, Chloroform u. s. w., in welchen die Substanz löslich ist, bewirken den Uebergang in den krystallinischen Zustand schon in der Kälte. Ein Stückchen des Harzes mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht, wird alsbald trübe und ist in Kurzem in ein Aggregat von Krystallen verwandelt.

Hierher gehört wohl auch die in Fig. 315 dargestellte Erscheinung bei Benzanisbenzhydroxylamin. Wurde nämlich an den Rand des Deckglases, unter welchem sich amorph erstarrte, theilweise entglaste a-Modifikation befand, etwas Benzol gebracht, so trat Lösung ein und beim Verdunsten schieden sich Krystalle der b-Modifikation aus, welche leichter wuchsen als erstere. Vor diesen ging ein durch Verschiedenheit des Brechungsexponenten deutlich erkennbarer Hof (von benzolischer Lösung) voraus. Vergrößerten sich diese Krystalle der b-Modifikation bis zu denen der a-Modifikation hinan, so wuchsen letztere sehr rasch in deren Hof hinein, was aus dem Grunde geschehen musste, weil in diesem Hofe die Viskosität der Masse beträchtlich geringer war, als an anderen Stellen. (O. L. 1877.)

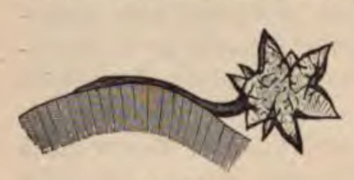


Fig. 315.

16. Lösung beim Schmelzpunkt.

a) Globuliten.

Mischt man zu einem Schmelzfluss eine fremde Flüssigkeit, so können, wie beim Mischen von Flüssigkeiten überhaupt, zweierlei Fälle eintreten, entweder unbeschränkte Mischung oder beschr
derung in zwei Schichten, die eine wesentlich Schm
wesentlich die fremde Flüssigkeit, das Lösungsmi
extremen Falle, bei Mangel aller Löslichkeit, be
aus Schmelzfluss und fremder Flüssigkeit.

Gewöhnlich nimmt im Falle der beschr
mit der Temperatur zu, so dass also bei
Schmelzpunkt eine homogene Lösung
Abkühlung feine Tröpfchen absond
tersuchung auf dem Objektträger

Wachsthum bedeutend gehemmt ist und wesentlich nur zwischen den Tröpfchen stattfindet, welch' letztere von der wachsenden Krystallmasse fortgeschoben werden. Es entsteht so statt eines Sphärokrystalls ein Büschel dicker Strahlen, deren jeder selbst wieder aus vielfach verzweigten feinen Nadeln zusammengesetzt ist. In der wasserreichen Lösung kann man leicht auch das Fortwachsen der rothgelben Modifikation verfolgen, welche, wenn die Lösung dicht mit Tröpfchen erfüllt ist, sehr schöne weitausgedehnte Höfe um sich bildet. (O. L. 1887.)

5) Dinitrobrombenzol. — Die Substanz mischt sich im geschmolzenen Zustande leicht mit Alkohol, ist aber in der Kälte nur wenig löslich darin und scheidet sich daher beim Erkalten in Form von Tröpfchen eines zweiten Gleichgewichtszustandes der Lösung in großer Menge wieder aus. Beim Reiben entstehen sowohl in diesen, wie in der übrigen Flüssigkeit vollkommen ausgebildete rhombische Krystalle, bald angenähert einem regulären Oktaeder gleichend, bald langprismatisch. (O. L. 1881.)

6) Resorcin. — In Naphta, Olivenöl, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist Resorcin nur wenig löslich, und es scheiden sich bei der Abkühlung der heißen Lösung zunächst feine Tröpfchen aus. Später verschwinden dieselben wieder, indem sie das Material für die sich bildenden Krystalle liefern. Die feinen Tröpfchen sind aufzufassen als ein zweiter Gleichgewichtszustand der Mischung, als eine Lösung von Oel in der geschmolzenen Masse. Es gelingt leicht, eine solche Lösung für sich in größerer Menge darzustellen, wenn man dafür sorgt, dass das Resorcin im Ueberschuss vorhanden ist. Es scheidet sich dann die Mischung in zwei Theile, von denen der dickflüssigere als Lösung von Oel in dem geschmolzenen Resorcin, der dünnflüssigere als Lösung des Resorcins im Oel bezeichnet werden kann. Krystallisirt das erstere, so scheiden sich längs der Oberfläche der Krystalle zahllose kleine Tröpfchen aus, welche eine ziemlich lebhafte Strömung gegen die wachsende Spitze zu zeigen. Dieselben fließen später zusammen und stellen die in dem Resorcin gelöst gewesene Menge Oel dar. (O. L. 1881.)

7) Salicylsäure. — Alexejeff (1882 und 1886) beobachtete die Schichtbildung bei der Lösung dieser Säure, sowie von Benzoësäure in Wasser. Er knüpft daran folgende Bemerkungen:

»Die Frage über die Natur der Lösungen hat schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, aber bis jetzt sind unsere Kenntnisse darüber unsicher.

»Nach einer Meinung ist das Lösen ein rein physikalischer Process, der hauptsächlich von der Cohäsion des sich lösenden und des lösenden Körpers abhängt. Dies nahm Lavoisier*) und später auch Berzelius

*) Oeuvres de Lavoisier I, pag. 306.

an. Eine ganz andere Ansicht hatte Gay-Lussac*), nach welchem die Cohäsion in den Lösungserscheinungen im Allgemeinen keine Rolle spielte. . . .

»Nach der Arbeit von Gay-Lussac blieb diese Frage bis zum Erscheinen meiner Arbeit über Salicylsäure unberührt. . . .«

Aus seinen Beobachtungen über die Schichtbildung schließt nun Alexejeff, dass, »entgegen der Meinung von Gay-Lussac, bei einer und derselben Temperatur ein Körper sich besser im flüssigen als im festen Zustande löst«.

Für die beiden Schichten führt Alexejeff die Bezeichnung »isomere Lösungen« ein.

8) Schwefel. — Sehr oft und eingehend hat man die Schichtbildung bei Schwefellösungen untersucht. Lässt man eine dünne Schicht

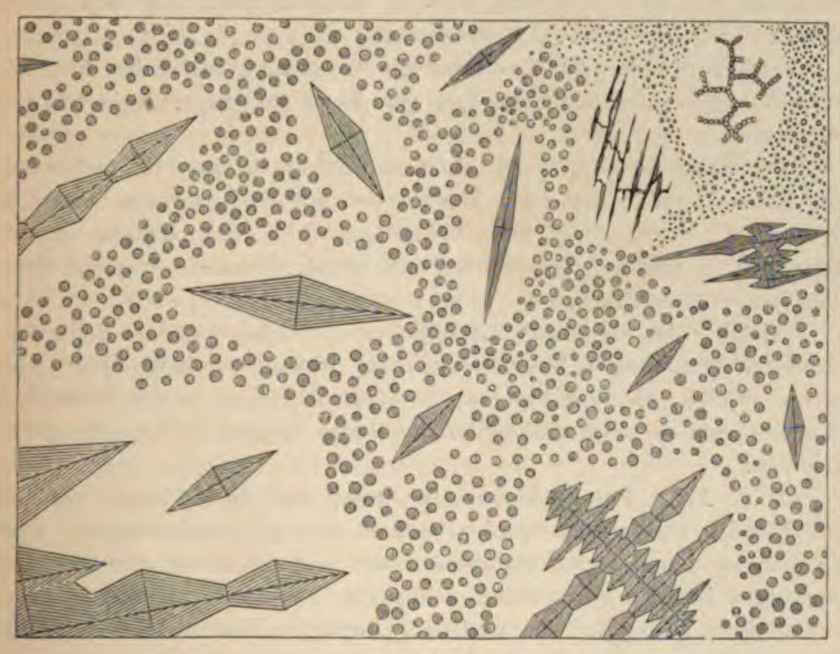


Fig. 317.

heißgesättigter Lösung von Schwefel in Terpentinöl auf einem Objektträger erkalten, so entsteht zuerst ein feiner Tröpfchenniederschlag; nach einiger Zeit scheiden sich da und dort Krystalle aus, welche allmählich, einen Hof um sich bildend, die Tröpfchen vollständig aufzehren, wie Fig. 317 zeigt. Wird das Präparat nicht mit einem Deckglas bedeckt und das Terpentinöl noch durch Canadabalsamzusatz verdickt, so sieht

*) Comptes rendus 8, 1000, 1839.

man an Stelle regelmäßiger Krystalle auch skelettartige Verzerrungen und ganz unregelmäßige Aggregationen auftreten, wie sie in der Ecke rechts oben in der Figur dargestellt sind.

Die ersten Versuche hierüber rühren wohl von Link und Ehrenberg (1840) her, welche aus dem allmählichen Aufzehren der Schwefeltröpfchen wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus der Krystallisation zu gewinnen hofften. Ehrenberg z. B. bemerkt hierüber:

»Vielleicht gelingt es, bei ähnlichen verlangsamten Krystallisationsverhältnissen noch weitere interessante Ergebnisse zu erreichen. Die schnell und elegant krystallisirenden Salze in ihrer Thätigkeit beobachten zu wollen, ist dem Verfasser nach vieler Mühe dem Wunsche gleich erschienen, eine abgeschossene Flintenkugel in ihrem Laufe zu beobachten*). Liegt das Hindernis in der größeren Kleinheit oder Durchsichtigkeit der Elementartheile, oder im völligen Mangel an dergleichen, oder in der Schnelligkeit des Prozesses?«

Frankenheim (1860), welcher die Versuche wiederholte, fand die Schlussfolgerungen seiner Vorgänger zum Theil auf irriger Auslegung der Beobachtungen beruhend.

»Der Schwefel erhält sich nicht nur flüssig in einer tief unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur (60°—80° warmen Lösung in Terpentinöl), wenn er in einer höheren gebildet war, sondern er entsteht auch in niederer Temperatur und erhält sich darin wie ein überschmolzener Körper. . . .

»Gleicher Art sind auch die Kügelchen, welche man bei vielen Salzen durch Präcipitation ihrer Lösungen in Wasser durch Weingeist oder Säuren erhält. Es sind Tropfen, die eine Zeit lang in der Flüssigkeit schweben, bis sie niederfallen und am Boden liegend früher oder später erstarren.

»Beide Arten von Kügelchen, die festen und die flüssigen, sind oft mit einander verwechselt worden, und da man die Erscheinungen, welche man an den flüssigen wahrnahm, auch auf die festen übertrug und umgekehrt, ist man zu manchen seltsamen Hypothesen verleitet worden. Man hielt sie beide für fest, und da keine Krystallisation an ihnen sichtbar war, für amorph. Da die Tropfen aber zuweilen ihre Gestalt veränderten oder gar zusammenflossen, so erklärte man sie bald für halbflüssig, bald für hohl, wie Seifenblasen, und füllte diese mit verschiedenen Stoffen, unter anderen auch mit Wärmestoff. Man ging so weit, die aus den Tröpfchen zuweilen in sehr deutlicher Form hervorgegangenen Krystalle für eine flüssige Masse zu halten, welche bloß mit einer der Oberfläche eines Krystalls ähnlichen Haut umgeben sei.«

*) Vergl. übrigens weiter unten die Versuche von Mach. (O. L.)

Trotz der negativen Ergebnisse, welche Frankenheim erzielte, tauchte indess die Idee, dass es sich hier um Uebergangsformen zwischen krystallisirten und amorphen Körpern handle, immer wieder von Neuem auf. Besonderes Aufsehen machte namentlich eine Abhandlung von Vogelsang*), dessen Krystallitentheorie auch heute noch manche Anhänger zählt.

Diese Theorie gründet sich auf einen Fundamentalversuch, bei welchem Vogelsang darauf abzielte, die Krystallisation der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff durch Zusatz eines Verdickungsmittels zu erschweren, indem er ausging von der Ansicht, dass nicht schon vom ersten Beginn der Krystallisation an der Krystall seine vollkommene Form besitze, sondern ein kurzer embryonaler Zustand vorhergehe, dessen Dauer aber durch die Viskosität der Lösung merklich vermehrt werde.

In der That beobachtete er auch bei solchen eingedickten Schwefelpräparaten beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels ganz eigenthümliche, der Krystallbildung vorhergehende Vorgänge. Zunächst tritt die Bildung übersättigter Tröpfchen ein, wie sie schon Frankenheim beobachtet hatte. Diese Tröpfchen geben immer mehr und mehr des noch in ihnen enthaltenen Lösungsmittels ab und erstarren so allmählich zu festen isotropen Kügelchen — Globuliten, wie sie Vogelsang nennt.

Ist die Masse bereits sehr hart, so üben diese Globuliten weiter keine Wirkungen auf einander aus; ist sie dagegen noch genügend beweglich, so beobachtet man sehr bald ein Zusammengehen der Globuliten, entweder zu einfachen perlschnurartigen Reihen oder complicirteren rosettenartigen Gebilden, und nicht selten erkennt man außerdem, dass die Globulitenaggregate keineswegs ganz unregelmäßige Anhäufungen sind, sondern sich die einzelnen Kügelchen nach einem bestimmten Axenschema anordnen, wie die Kryställchen eines Krystallskeletts. In letzterem Falle haben sie allerdings bereits ihre isotrope Beschaffenheit verloren und nehmen mit der Zeit auch vollkommene äußere krystalline Form an, so dass wir zuletzt wirklich ein Krystallskelett erhalten. Vogelsang gründet nun auf diese Beobachtung folgende Theorie: »Die Globuliten sind homogene kugelige oder ellipsoidische, ursprünglich flüssige Körper (Tropfen) mit einem gewissen Vorrath von regelmäßig vertheilter oder angehäufter Molekularbewegung (Krystallisationskraft) ausgestattet, welche sie befähigt, einander anzuziehen, sich regelmäßig zu gruppiren, zu vereinigen oder umzugestalten. Die innere Molekularbewegung oder die entsprechende Anziehung ist also nicht nach allen Richtungen gleich, jedoch sind die Intensitäten im Allgemeinen symmetrisch vertheilt.« — »Sie wird in ihrer Aeußerung mehr oder weniger

---

*) Die Krystalliten, herausgegeben von Ferd. Zirkel. Bonn 1875.

beeinflusst von dem Widerstande, welcher in der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der äußeren Umgebung gelegen ist.« — »Je kleiner der äußere Widerstand, um so deutlicher tritt in der resultirenden Form das Verhältnis der inneren Intensitäten nach der Richtung hervor.« — »Wird eine vollkommen polyedrische Gestaltung noch durch den äußeren Widerstand verhindert, so entstehen die Uebergangsformen und regelmäßigen Aggregate, welche unter der Bezeichnung Krystalliten zusammengefasst werden.« — »Eine höhere Entwickelungsstufe der Krystalliten bilden die Krystalloide mit einheitlich geschlossener, nicht immer rechtwinklig gegliederter Form und Polarisationswirkung.« — Die höchst entwickelten sind die eigentlichen Krystalle, »deren Primitivform subjektiv von der Zahl, Bewegungsrichtung und Intensität der Einzelglobuliten abhängig ist, objektiv aber wiederum von der äußeren Molekularbewegung nach den verschiedenen Richtungen beeinflusst werden kann.« — »Wir können die Primitivform in dieser Weise als ein Aggregat auffassen, wir können aber auch annehmen, dass ein einzelner Globulit im Momente der Entstehung jener dynamischen Einwirkung entsprechend umgestaltet wird.« — »Im letzteren Falle tritt das Molekül als dynamische Einheit an Stelle des einzelnen Globuliten.«

Außer Globuliten unterscheidet Vogelsang noch, je nach der äußeren Form, Margariten, Longuliten u. s. w.

Zuerst wurde diese Krystallitentheorie bekämpft von Weiß (1871). Er hält die Krystalliten Vogelsang's theils für amorph, theils für krystallinisch und leugnet jeden Uebergangszustand.

»Man wird freilich oder soll vielleicht durch den Verfasser der »Krystalliten« leichthin an jene Theorie der allmählichen Umbildung der Arten in der organischen Formenwelt erinnert werden; allein wir befinden uns hier denn doch wohl auf anderem Gebiete, welches selbst nicht gestatten dürfte, die Hypothese der raschen Umprägung der organisirten Arten jener der langsamen hier gegenüber oder zur Seite zu stellen.«

Vogelsang beschränkt sich in seiner Erwiderung gegen Weiß (1871) namentlich darauf, hervorzuheben, dass die Globuliten fest sein können:

»Der erhärtete Canadabalsam wurde unter dem Mikroskope mit einer feinen Nadel zerkratzt, und dabei wurden die Schwefelglobuliten nicht nur berührt und frei gemacht, sondern mehrmals ist es mir gelungen, die größeren, hell durchscheinenden Kugeln zu zersprengen und zu zertheilen in mehrere Stücke, ohne dass irgend eine Veränderung in der Pelluciditüt oder gar eine nachträgliche Krystallisation zu bemerken gewesen wäre. . . . . . Wen diese harmlosen Sätze an die Darwin'sche Theorie [illegible] ss auch wissen, wie er sich mit der Er-

innerung abfindet; gefällt sie ihm nicht, so kann er sie sich aus dem Sinne schlagen, eine spezielle Anweisung hierzu ist schwerlich erforderlich.«

In einer späteren Abhandlung erklärte sich auf Grund seiner Beobachtungen auch v. Lasaulx (1872) für Vogelsang.

»Da sich seine (Weiß's) Einwürfe im Wesentlichen auf die Deutung der Formen in den Schwefelversuchen beschränken und er selbst sagt, dass die Namen Globulite u. s. w. für wirkliche Erstarrungsprodukte, wie in Schlacken, mit Recht Anwendung finden können, so scheinen nur für die hier von mir mitgetheilten Beobachtungen, die nur wirklich feste Körper zum Gegenstand haben, keine Folgerungen aus den Beobachtungen von Weiß gezogen werden zu können. Um so mehr aber scheinen mir die Uebergangsformen, für die auch ich den Namen Krystalliten beibehalte, dennoch die Annahme eines wirklich vermittelnden Zustandes zwischen amorphen und krystallinen Körpern zu rechtfertigen. .... Der Anfang einer jeden Krystallisation beginnt mit einer einfachen Aneinanderlagerung noch formloser, aber gleichgearteter Theilchen der Lösung, des flüssigen Magmas oder der Dämpfe, aus denen eine Krystallisation erfolgen kann. Darin stimmen wohl die meisten der angeführten Untersuchungen früherer Forscher überein. Den einfachsten Grund für die Aneinanderlagerung finden wir in gewissen, den Theilchen der Körper innehaftenden und nach Art ihrer molekularen Constitution verschieden modificirten Anziehungen. .... Der Aneinanderlagerung folgt eine Vereinigung der einzelnen Theilchen und damit geschieht der erste Schritt zur Gestaltung. Zwei runde Theilchen vereinigen sich zu einem ovalen, mehrere zu einem stabförmigen u. s. w. in verschiedenster Weise. So wird durch Aneinanderlagerung und Vereinigung, durch Ineinanderfügung mit einem Worte, auch polyedrische Form herbeigeführt. ... Die Aneinanderlagerung in drei auf einander senkrechten Richtungen bei gleicher Anziehung in den drei Richtungen ergiebt die Würfelform; ist die Anziehung stärker in der einen Richtung, so resultirt eine quadratische Säule.

»Die Schnelligkeit der Gruppirung ist ... abhängig von dem Medium, in dem die Krystallisation erfolgt, sie wird in der Regel aber so schnell erfolgen, dass uns die Uebergänge nicht sichtbar werden. ... Nur unter besonders günstigen Verhältnissen, wenn die Erstarrung des Magmas, in dem die Krystalle sich ausscheiden, so schnell geschieht, dass nur die Anfangsformen der Transformation zur Erstarrung kommen oder wo die Krystallisation irgendwie verzögert und gehemmt wird, wie es in künstlichen Gläsern und Schlacken und in natürlichen vulkanischen Gläsern und Gesteinen der Fall ist, können daher füglich solche Formen erwartet und gefunden werden.«

Auch Behrens beschäftigte sich eingehend mit der neuen Theorie und stellte seine Resultate in einer besonderen Schrift*) zusammen.

Vogelsang schien geneigt, die Bildung jedes Krystalls durch vorherige Globulitenbildung bedingt anzusehen. Diese Hypothese wird von Behrens, welcher nicht nur Vogelsang's Versuche in verbesserter Weise, sondern auch ähnliche bei einer ganzen Reihe anderer Substanzen anstellte, sehr bezweifelt. Er kommt zu dem Resultate, dass man unterscheiden müsse zwischen continuirlich und discontinuirlich gewachsenen Krystalliten, von denen nur die letzteren ihre Entstehung den Globuliten verdanken. »Die erste Anlage derselben ist, soweit man sehen kann, ein aus krystallinischen Partikeln, welche schon die Form der größeren Krystalle derselben Substanz haben, zusammengesetztes Axenkreuz, dessen Enden das stärkste Wachsthumsbestreben haben und bei normalem Wachsthum zu Ecken des Krystalls werden.«

Die Ursache dieses Wachsthumsbestrebens sieht Behrens in einer polaren Vertheilung der Attraktion. Gestützt auf Beobachtungen bei Glycokoll in pikrinsaurem Ammoniak (welche sich indess wohl besser durch die geringere Concentration und Viskosität der Lösung in den Höfen der Krystalle erklären lassen)**), spricht er sich folgendermaßen aus:

»Es darf hiernach die Existenz einer Strahlung der Attraktion, welche von dem Ende eines Mikrolithen ausgeübt wird, für bewiesen gelten, und wir gelangen nunmehr zu der Annahme, dass vor dem wachsenden Ende und rings um dasselbe die krystallisirbaren Moleküle sich so stellen müssen, dass ihre Axen maximaler Attraktion senkrecht stehen zu den konoidischen, isodynamen Flächen der Attraktion des Mikrolithen. Dadurch entstehen ungleich lange Reihen von Molekülen, deren Zahl mit der Entfernung von dem Attraktionscentrum zunimmt; zwischen die Reihen, welche mit dem wachsenden Ende in Berührung stehen, schieben sich kürzere ein, bei denen eine solche Berührung nicht möglich ist« u. s. w. Die Höfe um die Krystalle in dickflüssigen Medien hat man sich also erfüllt zu denken von solchen Molekülreihen, die durch den Widerstand der Flüssigkeit am Ansetzen verhindert werden. »Die Hofbildung tritt deshalb um so stärker hervor, je mehr die krystallisirende Flüssigkeit in ihrer Bewegung gehindert ist.« Diese Anschauung mag wohl Behrens veranlasst haben, den Satz (pag. 98) auszusprechen: »Die Fäden weichen einander aus, sobald sich ihre Höfe berühren«, welcher wohl besser folgendermaßen ausgedrückt würde: Die Fäden wachsen bei Berührung der Höfe nur dann weiter, wenn sie sich krümmen, sonst stellen sie ihr Wachsthum ein, denn in den Höfen fehlt die zu ihrer

*) Die Krystalliten. Kiel 1874.

**) In Folge dessen der Krystall dort am leichtesten weiter wächst, aber nicht in veränderter Form, sondern pinselartig verzweigt.

Kugeln. Der Fall tritt dann ein, wenn die Flüssigkeitsschicht so dünn ist oder die Globuliten so leicht sind, dass sie theilweise über die Oberfläche hervorragen. Sehr schön kann man diesen Vorgang beobachten bei Schwefelglobuliten, die aus einer stark gekochten, auf einem Objektträger dünn ausgebreiteten Lösung in Terpentin sich bilden und sich durch solche Capillarattraktion zu unregelmäßigen Gruppen zusammenhäufen.

Eine letzte Ursache, welche die Annäherung der Globuliten bewirken kann, ist die Brown'sche Molekularbewegung, durch welche dieselben bei nicht zu großer Viskosität der Lösung in zitternder Bewegung gehalten werden und, wenn sie zufällig zusammentreffen, aneinander adhäriren. Sind nur Globuliten allein vorhanden, so ist dieser Faktor von unbedeutender Wirkung. Sehr auffallend wird dagegen die Erscheinung, wenn die Globuliten wachsenden Krystallen zugetrieben werden, indem sie dann sofort krystallisiren und durch den wachsenden Krystall zu einem zierlichen, viel verzweigten Aggregate aneinander gereiht werden, wie es besonders schön stattfindet bei den aus verdunstendem Schwefelammonium sich bildenden Schwefelglobuliten.

Es ist aber diese starre Verbindung wohl zu unterscheiden von der losen Aggregation. Hier sind die Globuliten bereits wirkliche Krystalle, während sie sonst nur amorphe strukturlose Tröpfchen sind. Hatten die bis jetzt besprochenen Strömungserscheinungen immer nur zu unregelmäßigen Gruppirungen der Globuliten führen können, so erzeugen dagegen solche krystalline Verbindungen unter günstigen Umständen stets mehr oder minder regelmäßig gebaute (natürlich auch doppeltbrechende) Aggregate, wofern nämlich nicht, wie in dem eben angeführten Versuche mit Schwefelammonium, der wachsende Krystall sich krümmt und verzweigt. Der Vorgang ist dann folgender: Der Krystall sendet nach bestimmten Richtungen seine Wachsthumsäste aus, und sowie diese auf einen Globuliten treffen, wandelt sich dieser in einen parallel gestellten Krystall um oder richtiger, der Ast des vorhandenen Krystalls wächst rasch (in Folge der starken Uebersättigung) in den Globuliten hinein. Diejenigen Globuliten, die nicht in die Richtung der Wachsthumsäste fallen, werden aufgelöst, da ihre Löslichkeit größer als die der krystallisirbaren Substanz, und da der Raum zwischen den Wachsthumsästen, wie schon auf S. 337 näher ausgeführt wurde, von viel niedrigerem Concentrationsgrade ist, als der in der Nähe der wachsenden Spitzen. So setzen sich scheinbar die Globuliten zu einem regelrechten Krystallgerippe zusammen, während sie thatsächlich fest bleiben und nur durch den Krystall verkittet werden, eine optische Täuschung, die durch das Fortschreiten der wachsenden Spitze gegen die Globuliten zu, was das Auge leicht umgekehrt als Wanderung der Globuliten gegen die Spitze auffasst.

noch bedeutend verstärkt wird, so dass leicht eine Verwechslung mit dem wirklichen Zusammengehen derselben bei Flüssigkeitsströmungen eintreten kann.

Sehr gross werden die Aggregate selten, weil, je größer das Gebilde wird und je langsamer es bei zunehmender Viskosität wächst, um so weiter auch sein Hof sich ausdehnt, so dass schließlich das wachsende Krystallskelett die Globuliten gar nicht mehr erreicht, sondern letztere sich vorher auflösen. Tritt in diesem Falle noch Weiterbildung ein, so wächst der Krystall rein als Krystallskelett ohne die durch Globuliten hervorgebrachten unregelmäßigen Auswüchse weiter; gewöhnlich aber tritt Stillstand ein, indem bei der großen Zähigkeit der Lösung und bei der geringen Menge des darin vorhandenen krystallisirbaren Materials die Vermittlung des Stoffzuflusses durch Diffusion eine ungenügende ist.

Ich glaube hiermit hinreichend ausführlich gezeigt zu haben, dass die Erklärung der Aggregation der Globuliten keineswegs die Annahme von mit polarer Attraktionskraft begabten »Krystallembryonen« im Sinne Vogelsang's und Behrens' erfordert, so dass diese wichtigste Stütze der Ansicht, es seien die Krystallskelette Produkte einer polar vertheilten Attraktionskraft, hinfällig wird.

Immerhin könnte aber die Ansicht selbst dennoch der Wirklichkeit entsprechend sein. Dies scheint indess aus folgendem Grunde höchst unwahrscheinlich. Sind nämlich die Stellen stärksten Wachsthums in der That die Stellen maximalster Attraktion, so wäre zu erwarten, dass sie bei der Umkehrung des Vorgangs, beim Auflösen der Krystalle, am wenigsten angegriffen würden. Allein dies findet in Wirklichkeit durchaus nicht statt, sondern, wie früher erörtert, gerade das Gegentheil.

b) Schmelzen unter Lösungsmitteln.

Wenn der Vorgang der Erstarrung seinem Wesen nach eine Krystallisation der festen Modifikation aus der Lösung in der flüssigen ist, wird die Beimischung einer fremden Flüssigkeit zum Schmelzfluss im emeinen auf das Wesentliche der Erscheinung ohne Einfluss sein; Wirkung ist nur die, dass sie die Lösung verdünnt, vielleicht auch Umwandlungsgeschwindigkeit ändert und hierdurch die Erstarrungsratur erniedrigt und die Krystallisation erschwert.

Schultz (1869) macht z. B. darauf aufmerksam, dass schon hältnismäßig unbedeutender Zusatz von Wasser zu Phenol den punkt der Masse ganz beträchtlich erniedrigt, ebenso ein geringer on Schwefelkohlenstoff zu Phosphor. Ein anderes Beispiel ist petersaures Ammoniak. Sein Schmelzpunkt liegt etwa bei ird dem Schmelzfluss eine Spur Wasser beigemengt, so sinkt

derselbe und er wird rasch immer niedriger, je größer der Wasserzusatz genommen wird, bis man schließlich zu Mischungen kommt, die selbst noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, d. h. zu gewöhnlichen Lösungen. (O. L. 1877.)

Untersucht man also die Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks bei verschiedenen Temperaturen, so zeigt sich, dass sie mit steigender Temperatur sehr rasch (aber nicht gleichmäßig, vergl. pag. 616) zunimmt und dass schließlich schon vor Erreichung der normalen Schmelztemperatur unbeschränkte Mischbarkeit eintritt. Gleiches gilt von den anderen genannten Beispielen.

Guthrie (1884) hat ebenfalls eine Reihe von Beobachtungen über die Löslichkeit bei höheren Temperaturen gemacht, welche zeigen, dass bei manchen Substanzen ein stetiger Uebergang zwischen Lösung und Schmelzung möglich ist.

Tilden und Shenstone (1883) haben gefunden, dass die Löslichkeit verschiedener Salze in höheren Temperaturen um so rascher zunimmt, je leichter schmelzbar dieselben sind.

Zu gleichem Resultate gelangte Alexejeff (1886).

Die Fälle, in welchen die Löslichkeit in der Nähe der Schmelztemperatur direkt in unbeschränkte Mischbarkeit übergeht, sind übrigens nur Ausnahmefälle. In der Regel ist auch die geschmolzene Masse nur beschränkt mit dem Lösungsmittel mischbar, es treten somit zwei Gleichgewichtszustände ein, und erst, wenn die Temperatur noch höher steigt, werden die Schichten immer ähnlicher, bis sie schließlich völlig identisch werden, d. h. ganz ineinander verfließen, sich völlig mischen.

Die eine Schicht ist im Wesentlichen Lösung von wenig Schmelzfluss in viel Lösungsmittel, die andere von wenig Lösungsmittel in viel Schmelzfluss. Ausserdem sind beide Schichten als Lösungen des festen Körpers zu betrachten und zwar sind beide hinsichtlich des festen Körpers bei hinreichend niedrigen Temperaturen übersättigt.

Ganz von selbst schließt sich hieran die Frage: wie verhält sich denn die eine Lösung bei einer Temperatur, bei welcher die andere gesättigt ist, ist sie dann ebenfalls gesättigt, über- oder untersättigt?

Die Antwort ist leicht mikroskopisch zu erhalten. Im Allgemeinen ist die substanzreiche stets übersättigt. Sorgt man dafür, dass in der substanzarmen Schicht Krystalle vorhanden sind und erwärmt, so sieht man, dass sie sich bei fortgesetzter Erwärmung nur zum Theil auflösen; schließlich, wenn der Punkt erreicht ist, wo auch die substanzreiche Lösung zu gleicher Zeit in Bezug auf die Krystalle eben gesättigt (nicht mehr wie zuvor übersättigt) ist, verwandeln sie sich in Tröpfchen, werden [illegible] Tröpfchen aufgezehrt, so wie sie selbst die [illegible] gezehrt hatten, doch geschieht das Aufzehren

nicht aus der Entfernung, sondern nur an der Oberfläche, die Krystalle scheinen zu schmelzen. Bei diesem scheinbaren Schmelzen entsteht aber kein reiner Schmelzfluss, sondern eine Mischung desselben mit Lösungsmittel, und die Temperatur, bei welcher dieses »Schmelzen unter dem Lösungsmittel« stattfindet, ist erheblich niedriger als der wahre Schmelzpunkt. Der scheinbare Schmelzpunkt bei Anwesenheit eines Lösungsmittels, mit welchem der entstehende Schmelzfluss beschränkt mischbar ist, ist also derjenige Punkt, bei welchem die beiden durch Lösung des Schmelzflusses entstehenden Schichten beide zugleich in Bezug auf den festen Körper eben gesättigt sind.

Alexejeff (1886) äußert sich darüber in anderer Weise:

»Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in Gegenwart von Wasser schmilzt, ist der Uebergangspunkt (point de transition), welcher dem Uebergang der Lösung des festen Körpers in die Lösung des Wassers in ebendenselben, aber im geschmolzenen Zustande befindlichen Körper entspricht.«

17. Erstarren und Schmelzen von Gemengen.

a) Unbeschränkt mischbare Schmelzflüsse.

Das Verhalten hierher gehöriger Gemenge beim Schmelzen und Erstarren ergiebt sich einfach aus dem eben betrachteten Verhalten eines Gemisches von fester und flüssiger Substanz.

Sei z. B. die eine Substanz schwer, die andere leicht schmelzbar, so wird bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der letzteren thatsächlich genau der vorige Fall vorliegen. Der schwer schmelzbare Körper löst sich in dem Schmelzflusse des leichter schmelzbaren, entweder unbeschränkt oder beschränkt und seine Krystallisationstemperatur liegt unter diesen Umständen also tiefer, als der normale Erstarrungs- und Schmelzpunkt.

Sind die Schmelzpunkte beider Körper nur wenig verschieden, so ist die Lösung eine gegenseitige. Jeder der beiden Körper ist sowohl in dem eigenen, wie in dem fremden Schmelzfluss, d. h. in dem Gemenge der beiden flüssigen Modifikationen gelöst und diese Lösung besitzt einen niedriger liegenden Sättigungspunkt, als die Lösung in der eigenen flüssigen Modifikation, die Erstarrungspunkte beider Körper erscheinen also erniedrigt*).

*) Guthrie (1875 und 1876) ist der Ansicht, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes mit der Adhäsion der beiden Körper in Beziehung stehe, welche kleiner sei

Sehr eingehende Untersuchungen über die Aenderungen des Erstarrungspunktes durch fremde Beimischungen verdankt man Raoult (1880 und 1882) speziell bei Mischungen von Wasser und Benzin mit anderen Flüssigkeiten. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes ergab sich der gelösten Menge der fremden Flüssigkeit proportional und äquivalente Mengen verschiedener Stoffe bewirken nahezu die gleiche Erniedrigung.

Hierdurch findet Raoult (1884), dass die meisten Doppelsalze, wie die Doppelsalze von Kalisulfat mit den Sulfaten von Mg, Zn, Fe, Cu, Al_2, Cr_2, Fe_2 und von Chlorkalium mit den Chloriden von Mg und Cu in Lösung ganz zersetzt sind, andere dagegen, wie $2\,AmCl + HgCl_2$, $2\,NaCl + PtCl_4$, $2\,KJ + HgJ_2$, $2(KCy) + HgCy_2$, $KCy + AgCy$ nur theilweise.

De Coppet kam auf Grund ähnlicher Untersuchungen zu dem Resultate, dass $AgNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $AmNO_3$ und Essigsäure in wässriger Lösung als wasserhaltige Verbindungen enthalten seien.

Die ersten fundamentalen Untersuchungen über diese Verhältnisse wurden von Rudberg (1830) bei Metallgemischen ausgeführt. Da sich wegen der Undurchsichtigkeit dieser Gemische die Ausscheidung des einen oder andern Bestandtheils nicht direkt verfolgen ließ, wurde die Erstarrung nach dem Gange eines in die Masse eingetauchten Thermometers beurtheilt, da sich jede Ausscheidung fester Substanz in Folge der Entbindung der latenten Wärme durch Stationärbleiben der Temperatur verrathen muss. Hierbei zeigte sich nun, dass die Temperatur, bei welcher das Thermometer constant blieb, niedriger war als die Schmelzpunkte beider Metalle und nicht davon abhängig, in welchem Verhältnisse man dieselben mischte. Zu demselben Resultate kam auch Rüdorff (1864) bei seiner Untersuchung über Kältemischungen, d. h. über die gemeinschaftliche Erstarrung und Schmelzung von Salz und Eis. Auch C. Schultz (1869) fand das Gesetz bestätigt. Er äußert darüber:

»Stets ist für ein gewisses Mischungsverhältnis die Temperatur des Schmelzens und Erstarrens ein Minimum. Kühlt man ein Gemisch von dieser Zusammensetzung ab, so müssen die Bestandtheile im Verhältnis ihrer Mischungsgewichte bei dem constanten Minimum der Temperatur erstarren; hat das Gemisch eine andere Zusammensetzung, so erstarrt beim Abkühlen allmählich schon bei höherer Temperatur der im Ueberschuss vorhandene Bestandtheil.«

Eine klare Darlegung dieser Verhältnisse giebt Pfaundler in seiner Bearbeitung von Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik (8. Aufl. 1879) II (2) p. 154 u. ff. Ich lasse dieselbe hier theilweise wörtlich folgen.

als die beiden Cohäsionen, und da die Adhäsion bei den gemischten Substanzen die Stelle der Cohäsion vertrete, so müsse der Uebergang in den flüssigen Zustand, den er als Ueberwindung der Cohäsion auffasst, leichter stattfinden, als bei den unvermischten Körpern.

Als Beispiel sind den Betrachtungen die von Tollinger in Pfaundler's Laboratorium erhaltenen Gefrier- und Sättigungscurven der Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Wasser zu Grunde gelegt.

»Betrachten wir in Fig. 318 die beiden Curven, welche sich im Punkte Θ durchschneiden. Der zu Θ gehörige Abscissenwerth 76,3 bezeichnet den Grenzgehalt, welcher für das Verhalten der Lösung beim Abkühlen entscheidend ist. Enthält nämlich die Lösung weniger als

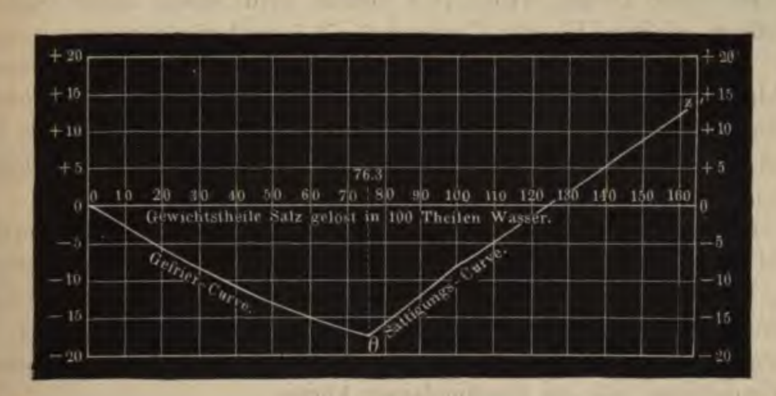


Fig. 318.

76,3 Theile Salz auf 100 Theile Wasser, so scheidet sie beim Abkühlen zunächst Eis aus. Es geschieht dies (falls Unterkühlung vermieden wird) bei jener Temperatur unter Null, welche durch die betreffende Ordinate der Gefriercurve gegeben ist. Da durch die Eisausscheidung der Gehalt der Lösung steigt, so nähert er sich endlich der Grenze 76,3 und ebenso nähert sich gleichzeitig die Gefriertemperatur dem Werthe $\Theta = -17,5^{\circ}$.

»Enthält die Lösung mehr als 76,3 Theile Salz auf 100 Theile Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen zunächst nur Salz aus. Diese Ausscheidung erfolgt (falls Unterkühlung (Uebersättigung) vermieden wird) bei den durch die Sättigungscurve gegebenen Temperaturen. Da durch die Salzausscheidung der Gehalt sinkt, so sinkt auch die Sättigungstemperatur fortwährend. Endlich erreicht hierdurch der Gehalt die Grenze 76,3 und ebenso die Sättigungstemperatur den Werth $\Theta = -17,5^{\circ}$.

»Hätte die Lösung von vornherein den Grenzgehalt 76,3, so würde sie weder Eis noch Salz ausscheiden, bis sie auf $-17,5^{\circ}$ abgekühlt ist.

»Was geschieht nun, wenn man die Abkühlung weiter fortsetzt?

»Bei einer Lösung unter 76,3 Gehalt wird, sobald nach vorausgegangener Eisausscheidung der Grenzgehalt 76,3 und die Temperatur $-17,5^{\circ}$ erreicht ist, die Ausscheidung von Salz beginnen. Da jedoch

hierdurch der Gehalt wieder schwächer wird, so muss also auch wieder Eis abgeschieden werden. Der Gehalt der Lösung kann sich daher nie weit vom Grenzgehalte entfernen, ebenso muss die Temperatur der Lösung bei 0° stehen bleiben und die procentische Zusammensetzung des von nun an abgeschiedenen innigen Gemisches von Eis und Salz muss dieselbe sein, wie die jetzige der Lösung, nämlich 76,3 Theile Salz auf 100 Theile Eis.

»Bei einer Lösung über 76,3 Gehalt wird analog zuerst Salzabscheidung erfolgen, bis der Grenzgehalt 76,3 und die Sättigungstemperatur $\Theta = -17{,}5^{\circ}$ erreicht ist, dann wird, da fortgesetzte Salzausscheidung den Gehalt unter die Grenze 76,3 erniedrigt, Eisausscheidung beginnen. Dieselbe erhebt aber den Gehalt wieder, es muss also von da an zu gleichzeitigem Ausscheiden von Eis und Salz und überhaupt zu denselben Erscheinungen kommen, wie oben.

»Bei einer Lösung von genau 76,3 Gehalt wird von vornherein, sobald die Temperatur $-17{,}5^{\circ}$ erreicht ist, die gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz beginnen und, da das ausgeschiedene Gemisch beständig dieselbe Zusammensetzung haben muss, wie die Lösung, so erstarrt mithin eine solche Lösung vom Grenzgehalt ebenso bei constanter Temperatur, wie ein geschmolzener Körper.

»Dabei wird nur vorausgesetzt, dass die Unterkühlung sowohl für das Eis als für das Salz (durch anfängliches Einwerfen eines Splitters von jedem der beiden) vermieden werde, da sich sonst die Curven über die Kreuzungsstelle hinaus fortsetzen könnten.

»Eine einfache Ueberlegung lehrt nun auch, was umgekehrt vor sich gehen wird, wenn einer so erstarrten Lösung wieder Wärme zugeführt wird. So lange noch Eis und Salz im festen Zustande vorhanden sind, muss das Gemisch sich bei constanter Temperatur $= \Theta$ verflüssigen. Erst von da an, wo nur mehr Eis allein oder nur mehr Salz allein unaufgelöst vorhanden ist, wird die Temperatur steigen. Ein inniges Gemisch von der Zusammensetzung des Grenzgehaltes wird daher einen constanten Verflüssigungspunkt bei Θ° zeigen, also den constanten Schmelzpunkt gewöhnlicher fester Körper nachahmen. . . . . .

»Um noch ein Beispiel für einen complicirten Fall anzuführen, ist in Fig. 319 das Verhalten der Schwefelsäure in ihren verschiedenen Concentrationen, vom reinen Monohydrat H_2SO_4 bis zur unendlichen Verdünnung, dem reinen Wasser, dargestellt und zwar nach den Angaben, welche ich in Gemeinschaft mit E. Schnegg (1875) publicirt habe. Die Abscissenwerthe bedeuten Procente von Monohydrat in 100 Theilen der Flüssigkeit. Verdünnte Säure bis zu 36% giebt beim Erstarren nur Eis. Der Gefrierpunkt sinkt sehr tief, der Durchkreuzungspunkt der Gefriercurve mit der Sättigungscurve wurde selbst im Kohlen-

säurebade bei — 70° nicht erreicht. Schwefelsäure mit 36% bis 73% war gar nicht zum Erstarren zu bringen. Säure zwischen 74% und 93% scheidet beim Erstarren Schwefelsäurebihydrat aus, eine chemische Verbindung von Monohydrat und Wasser von der Formel $H_2SO_4 + H_2O$.

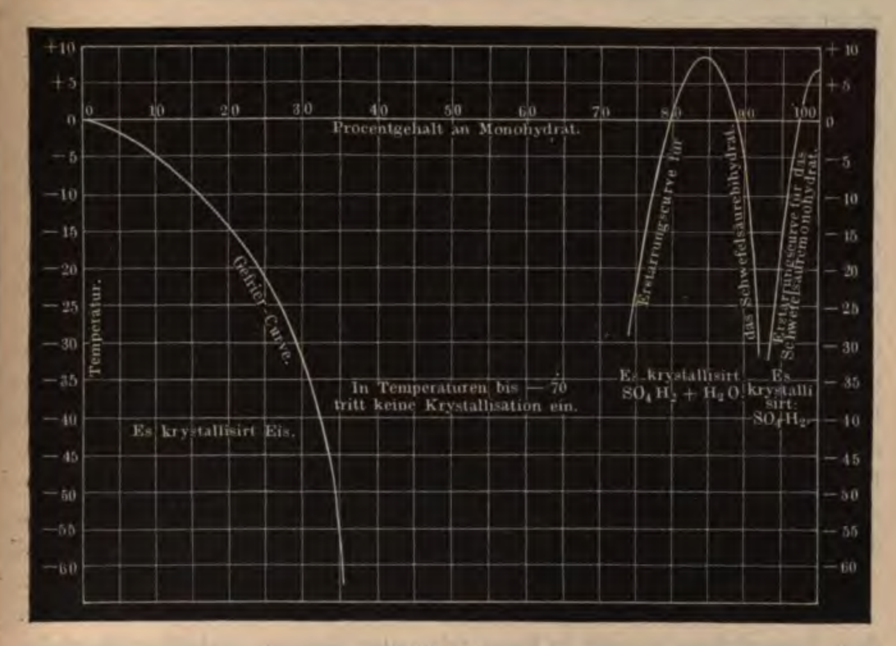


Fig. 319.

Der Erstarrungspunkt wechselt aber sehr. Er ist + 8,84° für das reine Bihydrat, welches 84,48% Monohydrat enthält, er sinkt weit unter — 30° bei einer Säure, die sich den Grenzen 74% und 93% nähert. Zwischen 94% und 100% endlich erhebt sich der Erstarrungspunkt wiederum und erreicht + 6,79° für das reine Monohydrat, während Säure von 98% erst bei 0°, noch schwächere erst bei viel tieferen Temperaturen erstarrt.«

Sehr eingehende Beobachtungen über das Gefrieren von Salzlösungen etc. hat **Guthrie** (1875, 1876, 1878 und 1884) ausgeführt. Die Schlüsse, welche er daraus zieht, werden später noch besprochen. Hier mag nur hervorgehoben werden, dass Citronensäurelösung sich so stark überkühlen lässt, dass selbst, wenn der Grenzgehalt beträchtlich überschritten wird, sich nicht die Säure, sondern nur Eis ausscheidet, falls man nicht durch Einwerfen eines Säurekrystalls die Uebersättigung aufhebt.

Dass sich Salzlösungen unter den Schnittpunkt der Gefrier- und

Sättigungscurve überkühlen lassen, erkannte schon Rüdorff, da es ihm gelang, aus überkälteten Lösungen von schwefelsaurem und kohlensaurem Natron je nach Belieben Eis oder Salz krystallisiren zu lassen, je nachdem er ein Stückchen Eis oder Salz als Krystallisationskern einbrachte. Brachte er beide zugleich ein, so schieden sich auch Salz und Eis zugleich aus.

Versuche mit sehr verdünnten Salzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Erscheinungen beim Gefrieren des Meerwassers hat ferner Buchanan (1887) ausgeführt.

Um das Erstarren und Schmelzen schwer schmelzbarer Gemische verfolgen zu können, verfahre ich in folgender Weise. Zunächst wird eine kleine Menge der einen Substanz auf dem etwa 1 qcm großen Objektträger geschmolzen und mit einem einseitig etwas aufgebogenen Deckgläschen bedeckt. Dann wird die andere Substanz unter diese Aufbiegung geschoben, zum Schmelzen erhitzt und das Ganze so geneigt, dass die Trennungslinie der beiden Schmelzflüsse möglichst in die Mitte des Objektträgers zu liegen kommt. Nun wird das Präparat auf das heizbare Tischchen des Mikroskops aufgelegt und derart eingestellt, dass die Trennungslinie gerade die Mitte des Gesichtsfeldes einnimmt, die Heizflamme so regulirt, dass die Schmelztemperatur um weniges überschritten wird und endlich die Erstarrung dann je nach Bedürfnis durch den mehr oder minder intensiven abkühlenden Luftstrom hervorgerufen.

Einige Beispiele (O. L. Wied. Annalen XXIV, p. 7 u. ff., 1885) sind folgende:

1) Chlorsilber und Jodsilber. — Chlorsilber krystallisirt aus dem Schmelzfluss regulär in Form trigonaler Skelette, Jodsilber ebenfalls regulär, aber in oktaedrischen Skeletten, welche sich von denen des Chlorsilbers durch ihre intensiv gelbe Farbe und sehr plumpe Form leicht unterscheiden lassen.

Lässt man ein Präparat, welches unten Chlorsilber, oben Jodsilber enthält, erstarren, so sieht man die Erscheinung in den in der Fig. 320 *a*, *b*, *c* in drei aufeinander folgenden Phasen dargestellten Art und Weise sich vollziehen, d. h. die beiden Substanzen scheiden sich zunächst isolirt aus, umkleiden sich dann mit einer braunen Rinde, und schließlich erstarrt die ganze Mischzone sehr rasch ebenfalls zu solcher brauner Masse.

Erwärmt man nun wieder, d. h. mäßigt man den abkühlenden Luftstrom, so geht der Vorgang in gleicher Weise rückwärts, die braune Masse in der Mitte der Trennungsschicht schmilzt zuerst, und von hier aus setzt sich der Schmelzprozess gleichzeitig nach rechts und links fort. Bei weitergehender Abkühlung wandelt sich in bekannter Weise das reguläre Jodsilber in hexagonales um, wie sich deutlich dadurch kundgiebt, dass von der linken Seite her die gelbe Farbe sprungweise in Weiß übergeht. Die Grenzen zwischen weiß und gelb schreiten all-

mählich fort, und zwar über die reingelben Krystalle hinaus auch bis in die braune Zone, so dass man schließen muss, dass die trübe, braune Masse aus Jodsilber mit sehr fein staubartig eingelagertem Chlorsilber besteht.

Erwärmt man vorsichtig, so lässt sich bewirken, dass aus diesem Gemenge wenigstens theilweise nur das Jodsilber wegschmilzt, also der Chlorsilberstaub übrig bleibt, ja durch passende Regulirung der Tempe-

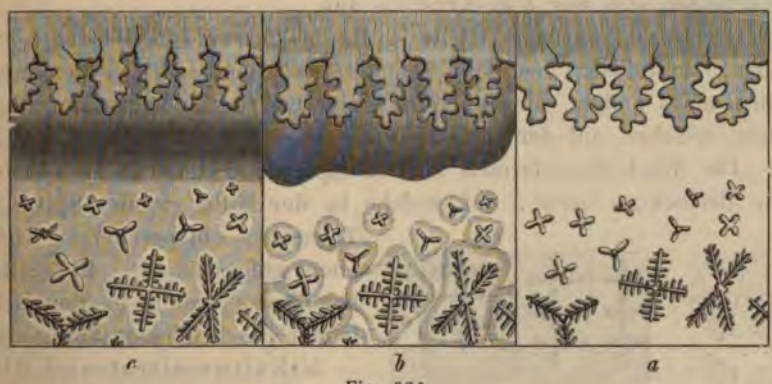


Fig. 320.

ratur kann man diese Chlorsilberstäubchen zum Weiterwachsen zwingen und zu deutlich erkennbaren kleinen Würfelchen heranziehen. Bei sehr langsamer Abkühlung wird das Gemenge so grobkörnig, dass seine Struktur als mechanisches Gemenge sich deutlich erkennen lässt.

2) Chlorsilber und Chlorkalium. — Die trigonalen Wachsthumsformen des Chlorkaliums erscheinen gegenüber denjenigen des Chlorsilbers sehr blass. Bei fortschreitender Abkühlung entstehen zunächst auf Seite des $AgCl$ sehr dunkelbraune Flecke, welche sich gegen die Mischzone zu ausbreiten und streifenförmig mit geänderten Contouren fortwachsen. Bei raschem Wachsthum erscheinen dieselben völlig undurchsichtig, d. h. schwarz, im auffallenden Lichte weiß. Auf Seite des KCl beginnen sich inzwischen auch Chlorsilberkrystalle in Form oktaedrischer Skelette auszuscheiden, und zwar setzen sich dieselben gern regelmäßig orientirt an die Skelette des Chlorkaliums an. Bald beginnt indess auch auf dieser Seite die Bildung der dunkelbraunen Flecke, und in Kurzem ist die Mischzone damit völlig bedeckt, d. h. in eine ganz opake Masse verwandelt. Dass diese Krystalle nichts anderes, als mechanische Gemenge von Chlorsilber und Chlorkalium sind, lässt sich leicht erkennen, wenn man das Wachsthum derselben soweit als möglich verlangsamt. Die Bestandtheile derselben bilden sich dann so aus, dass sie deutlich erkannt werden können. Das Gemenge zeigt wie das von $AgCl$ und AgJ erniedrigten Schmelzpunkt.

3) **Bromsilber und Bromkalium.** — Ganz ähnlich der vorigen Mischung, nur war die braune Masse noch feinkörniger. Mit Mühe ließen sich daraus helle Körner isoliren, die *AgBr* zu sein schienen. Der genaue Nachweis konnte nicht erbracht werden, da sich die Körner nicht zu hinreichend scharfkantigen Formen heranziehen ließen. Die Skelette des *KBr* waren oktaedrisch, die des *AgBr* trigonal, allerdings auch zuweilen Combinationen von oktaedrischen und trigonalen. Auf Seite des *KBr* schieden sich nur *KBr*-Krystalle aus.

4) **Silbernitrat mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber.** — Silbernitrat krystallisirt aus dem Schmelzfluss rhomboedrisch hemimorph in Form eines halben, einseitig durch eine Basisfläche begrenzten Rhomboeders, welcher, auf der Basis liegend, wie ein Tetraeder aussieht (Fig. 321). Die Wachsthumsformen sind entsprechend sehr flache, äußerst dünne dreieckige Sterne, auf welche in der Mitte ein der Spitze des Tetraeders entsprechendes Knöpfchen aufgesetzt ist. Die Silberhaloidsalze treten in den schon früher beschriebenen Formen auf.


Fig. 321.


Fig. 322.

5) **Kaliumnitrat und Bleinitrat.** — Bleinitrat krystallisirt regulär und zwar in Form oktaedrischer Krystallskelette (Fig. 322), welche in Folge des hohen Brechungsexponenten sich sehr scharf und deutlich von der Umgebung abheben. Die Mischzone bleibt **sehr lange** flüssig und erstarrt dann plötzlich zu einer braunen Masse, deren Färbung in der Mitte am intensivsten ist. Man erkennt in dieser Masse, wenigstens in der Nähe der Bleinitratskelette, deutlich ein System rechtwinklig sich kreuzender Linien, welche den Wachsthumsrichtungen des Bleinitrats entsprechen. Bei vorsichtigem Erwärmen bleibt etwas staubförmiges Bleinitrat übrig. Die braune Masse ist somit als mechanisches Gemenge beider Substanzen zu betrachten.

6) **Natriumnitrat und Bleinitrat.** — Die braun erstarrende Zone hat geringere Breite wie im vorigen Fall und bleibt nicht so lange flüssig. Im Uebrigen sind sich die beiden Vorgänge sehr ähnlich.

7) **Kaliumnitrat und Baryumnitrat.** — Baryumnitrat krystallisirt ebenso wie Bleinitrat in regulären oktaedrischen Krystallskeletten. Die Erscheinung ist wieder ganz ähnlich der vorigen. Die Mischzone erfüllt sich [illegible] uner Masse, deren Struktur und Wachsthumsweise [illegible] dass sie sehr feinverästelte Fortsetzungen des

Barytnitrats sind, in welche sich der Salpeter in Form eines feinen Staubes eingelagert hat.

8) Natriumnitrat und Baryumnitrat. — Auch hier sind die Erscheinungen die gleichen, sodass abermalige Beschreibung unnöthig ist.

9) Silbernitrat und Baryumnitrat. — Es scheidet sich das Bariumnitrat ähnlich wie aus wässriger Lösung zunächst fast vollständig aus, und das Silbernitrat wächst ohne Bildung trüber Krystalle dazwischen hinein. Nur bei rascher Abkühlung umgeben sich die Barytkrystalle mit einer braunen Rinde (Fig. 323 *a*), aus der beim Erwärmen das Silbernitrat herausschmilzt, sodass das übrig bleibende Skelett von Barytnitrat deutlich erkennbar ist (Fig. 323 *b*).





Fig. 323.

10) Ammoniumnitrat und Baryumnitrat. — Das Barytnitrat krystallisirt ganz ebenso wie aus geschmolzenem Eis, d. h. aus Wasser, sodass bei Bildung der $AmNO_3$-Krystalle zu wenig mehr übrig ist, um braune Mengkrystalle bilden zu können.

11) Nitroorthokresol und Dinitroorthokresol. — Die Mischzone bleibt länger flüssig, die Spitzen der Krystalle bräunen sich, es entstehen Vacuolen, und die unförmlich werdenden Krystalle des Dinitroorthokresols wachsen rasch hinter denselben her.

12) Ortho- und Paraquecksilberditolyl. — Die Mischzone bleibt ebenfalls etwas länger flüssig, beide Krystallarten verzweigen sich daselbst äußerst fein und verfilzen sich in einander. Tritt die Umwandlung des Orthoquecksilberditolyls ein, so erstreckt sie sich, ohne beträchtlichen Widerstand zu finden, über das ganze verfilzte Gebiet, woraus sich schließen lässt, dass die hier befindlichen Kryställchen des Orthoquecksilberditolyls ein zusammenhängendes Ganze bilden.

13) Dinitrobrombenzol und Azobenzol. — Die Mischzone bleibt lange flüssig. Einerseits erscheinen die rechteckig begrenzten Tafeln des Dinitrobrombenzol, andererseits die scharf zugespitzten Blättchen des Azobenzol. Schließlich entstehen auch auf der Dinitrobrombenzolseite Azobenzolkrystalle und bilden mit den Dinitrobrombenzolkrystallen ein braunes Gemenge, dessen Bildung rasch durch die Mischzone fortschreitet.

14) Thymol, Dinitrobrombenzol und Azobenzol. — Pulverisirt man die drei Körper und reibt sie ohne besonderen Druck längere Zeit zusammen, so entsteht eine schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Masse, die erst durch starke Abkühlung (durch verdunstenden Aether, welchen man auf das Deckglas auftropft) wieder zum Erstarren gebracht werden kann.

Man sieht aus diesen Beispielen deutlich, wie, sobald Pfaundler's »Grenzgehalt« erreicht ist, die beiden Substanzen wirr durcheinander

zur gleichen Zeit krystallisiren, ein äußerst feinkörniges mechanisches Gemenge bildend (in manchen Fällen wohl mit regelmäßiger Orientirung der Partikelchen, sogenannte Schichtkrystalle), welches in Folge von Beugungserscheinungen und wohl auch in Folge der von Christiansen (1884) näher untersuchten partiellen Reflexion und Refraktion verschiedenfarbiger Strahlen gewöhnlich braun oder auch in anderer Weise gefärbt erscheint.

Kehrt man nun den Versuch um und erwärmt das Präparat, dann zeigt sich, dass auch der Schmelzvorgang genau in umgekehrter Weise wie zuvor der Erstarrungsvorgang sich vollzieht, d. h. die braune Masse schmilzt zuerst und in dem Maße, wie die Temperatur steigt, lösen sich darin die überschüssigen Krystalle der einen und andern Substanz nach und nach auf.

Hierbei ist der Schmelzpunkt der braunen Masse genau identisch mit ihrem Erstarrungspunkt, liegt also tiefer als der Schmelzpunkt der reinen Substanzen, und man kann den Schmelzvorgang nicht etwa so auffassen, als käme etwa der niedriger schmelzende Bestandtheil zuerst zum Schmelzen und erst der entstandene Schmelzfluss wirke nun, weil als Lösungsmittel dienend, auf den Schmelzpunkt der ganzen Masse und bringe ihn unter den der leichtest schmelzbaren Verbindung herunter; man ist vielmehr genöthigt anzunehmen, dass an den Contaktflächen der beiden Stoffe das Schmelzen schon bei niedrigerer Temperatur eintrete als im Innern der Körper, dass der einfache Contakt zweier Körper ausreichend ist, den Schmelzpunkt herabzudrücken, ohne dass eine Flüssigkeit vermittelnd einwirkt, dass also zwei Körper isolirt nebe[n]einander erhitzt bei höherer Temperatur schmelzen, a[ls] wenn sie in gegenseitigem Contakt sind. Dies lässt sich au[ch] aus einigen makroskopischen Versuchen schließen.

1) Sublimat und Quecksilberjodid. — Köhler (1879) fin[det,] dass ein rein mechanisches Gemenge von Sublimat und Quecksil[ber]jodid niedrigeren Schmelzpunkt zeigt, als dessen Bestandtheile.

2) Kalium und Natrium. — Kalium und Natrium in f[...] Stücken mit einander gemischt, geben eine bei gewöhnlicher Tem[pera]tur flüssige Legirung. Schließt man dieselbe in ein evacuirtes Roh[r,] so erscheint sie, ähnlich wie Quecksilber, leicht beweglich und [...] unverändert ihren Glanz.

Einige Beobachtungen hierüber machten bereits Gay-Lus[sac und] Thenard (1811) und später R. Wagner (1852). Eine sehr ei[...] Untersuchung der Eigenschaften der Legirung hat in neuere[...] gen (1883) ausgeführt. Der Schmelzpunkt lag bei $+ 4{,}5^{\circ}$, [...] lium und Natrium in äquivalenten Mengen vorhanden ware[n ...] schmolzene Masse ließ sich leicht bis $- 8^{\circ}$, selbst bis $- 10^{\circ}$

Man müsste also annehmen, dass auch zwischen diesen drei Componenten sich eine neue Verbindung bilde, was bei der völlig willkürlichen Wahl aller drei Säuren gar keine Wahrscheinlichkeit für sich hat. Auch bemerkt er mit Recht, dass die Zusammensetzung dieser niedrigst schmelzenden Gemische in keiner Weise in Beziehung zu den Molekulargewichten derselben stehe, was doch nöthig sei, wenn die Verbindung eine chemische wäre.

Auch Bouis (1855) bestätigt dies, insofern nach seinen Beobachtungen beim Mischen geschmolzener Fette keine Temperaturänderung eintritt, wie sie einer chemischen Verbindung entspräche. Im Uebrigen kommt er durch seine Versuche (bei anderen Verbindungen) zu etwas anderen Resultaten. Nach diesen hätten die Fette zwei Erstarrungspunkte, d. h. Punkte stationärer Temperatur, von welchen der niedrigere mit dem Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Stoffes übereinstimmt. Vermuthlich ist der höherliegende nicht scharf bestimmt und entspricht der Krystallisation des schwerer schmelzbaren Stoffes.

Man hat lange Zeit hindurch auch angenommen, dass der Schmelzpunkt der Fette nicht identisch sei mit dem Erstarrungspunkt derselben. So z. B. schmilzt nach Berthelot Monomargarin bei 56° und erstarrt bei 49°, nach Duffy schmilzt Palmitin bei 61,5° und wird fest bei 45,5° u. s. w. Diese Verschiedenheiten erklären sich nach Rüdorff (1870 und 1872) alle durch Uebersättigungszustände. Die Fette sind nie völlig rein und ein geschmolzenes Fett lässt sich daher immer betrachten als Lösung eines Fettes in einem andern, das Erstarren als Auskrystallisiren und die Erstarrungsverzüge als Uebersättigungserscheinungen. Am einfachsten erhält man hierüber Aufschluss durch Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

»Notirt man den Gang des eingetauchten Thermometers von Minute zu Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten die Temperatur bis zu einem gewissen Werthe sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Diese constante Temperatur ist noch dadurch bemerkenswerth, dass das Fett während der Dauer derselben erstarrt, so dass diese Temperatur als der Erstarrungspunkt zu betrachten ist. ...

»Bei einer anderen Gruppe von Fetten, und zwar vorzugsweise der eigentlichen Glyceriden, sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während die geschmolzene Masse mehr oder weniger erstarrt, dann steigt die Temperatur um mehrere Grade, wobei meistens ein völliges Festwerden eintritt. . . . «

Diese anomale Temperaturänderung entspricht ganz den Temperaturänderungen erkaltender übersättigter Lösungen.

»Schmilzt man unterschwefligsaures Natron in einem Glasgefäß durch Eintauchen in heißes Wasser, lässt unter Umschütteln erkalten und wirft

mehrere Stückchen des festen Salzes hinein, so bilden sich von etwa 47° an zahlreiche Kryställchen in der flüssigen Masse, die Temperatur sinkt aber noch immer und that dieses in einem Falle bis 46,4°, worauf dann ein Steigen eintritt auf 47,9° bis 48,0°, welche Temperatur das Thermometer während längerer Zeit zeigt, bis ein fast völliges Erstarren eingetreten ist, so dass diese Temperatur als der Erstarrungspunkt des unterschwefligsauren Natrons anzusehen ist.«

Durchaus irrig ist es also hiernach, wenn man, wie Wimmel (1871) vorgeschlagen hat, den Wendepunkt der Abkühlungscurve als Erstarrungspunkt annimmt, da dieser Punkt überhaupt nicht constant sein kann.

Frankenheim äußert sich über die Fette:

»Wachs und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Theils und mikroskopischer Krystalle, die aber als Körper von fast gleichem spezifischem Gewichte und starker Flächenanziehung nur schwer von einander zu trennen sind; jedoch sind die Krystalle oft zu erkennen, wenn man einen Tropfen recht dünn auf eine Glasscheibe streicht und mit einer passenden Flüssigkeit anreibt. . . .

»In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Theile, welche durch den festen Bestandtheil fein vertheilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Ueberschmelzung sehr günstigen Lage, so dass sie auch unter ihrem Schmelzpunkt lange flüssig bleiben und das Ganze in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fortdauert, so erstarren zwar die flüssigen Theile, da dieses aber an den vielen von einander isolirten Stellen nur allmählich und in weit längeren Zwischenräumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall sein würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen größeren Zeitraum vertheilt werden.

»Dieser Uebergang wird noch durch den Umstand verzögert, dass in allen diesen Körpern ein Theil des flüssigen Bestandtheils in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. Sowie diese fällt, scheidet sich ein Theil der gelösten Stoffe aus und dieses dauert stetig fort, so lange noch ein Theil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zwischenraume der Temperaturen, wo alles fest und wo alles flüssig ist, alle Eigenschaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt, aber bloß der Mengung von Stoffen entsprechen, von denen ein jeder einen ebenso scharfen Uebergang zwischen den Aggregatzuständen hat, wie Wasser, Schwefel oder Zink.

»Ist die Masse endlich erstarrt, so wird sie, wie fast alle Gemenge, gröbere wie feinere, sehr spröde und ohne erkennbare Zeichen von Krystallisation. Sind die Gemengtheile sehr fein, so kann sie ebenso vollkommen durchsichtig sein und aus demselben Grunde, wie eine gut polirte Oberfläche das Licht regelmäßig reflektirt und bricht, je gröber

sie sind und je verschiedener ihre Lichtbrechungskraft, desto geringer ist die Durchsichtigkeit, und in der Regel sind daher Körper dieser Art trübe und selbst ganz undurchsichtig, obgleich die Bestandtheile für sich vollkommen wasserhell sind.«

b) Beschränkt mischbare Schmelzflüsse.

Schon C. Schultz (1869) macht darauf aufmerksam, dass man bei Legirungen nicht immer ohne Weiteres annehmen dürfe, dass dieselben im geschmolzenen Zustande homogene Mischungen darstellen. Wir haben bereits früher zahlreiche Beispiele von Schichtbildung oder Tröpfchenabsonderung in erkaltenden Lösungen betrachtet (S. 611), und auch Fälle, in welchen zwei Flüssigkeiten auch bei den höchsten Temperaturen, bei welchen sie noch als solche existiren können, stets zwei gesonderte Gleichgewichtszustände gegenseitiger Mischung besitzen. Dasselbe kann natürlich auch bei geschmolzenen Metallen eintreten. Mischt man z. B. geschmolzenes Zink und Blei, so bleibt eine nur wenig Zink enthaltende Legirung unten im Tiegel und eine zinkreiche lagert sich mit scharfer Trennungsfläche darüber*). H. Kopp (1841) fand, dass, wenn Blei und Zinn zusammen geschmolzen wird und man die Temperatur bis zu eintretender Oxydation steigert und alsdann die Hälfte der Mischung ausgießt, die rückständige Legirung stets eine andere Zusammensetzung aufweist, als die ausgegossene. Fournet (1834) hat bei Zink und Wismuth ebenfalls gefunden, dass sich der Schmelzfluss in zwei scharf von einander getrennte Schichten sondert. Alexejeff (1885) findet Gleiches bei Legirungen von Wismuth und Silber.

Nach C. Schultz wäre Schichtbildung in allen den Fällen anzunehmen, wo sich zwei scharf bestimmbare Schmelzpunkte beobachten lassen, da eine mit steigender Temperatur eintretende Lösung des überschüssigen Metalls in der bereits geschmolzenen Legirung in Folge der krystallinischen Ausscheidung immer nur während eines größeren Temperaturintervalls Wärmebindung veranlassen kann, nicht bei einem bestimmten Temperaturpunkt.

c) Bildung von Mischkrystallen.

Da ein erstarrendes Gemenge zweier Schmelzflüsse als eine krystallisirende Lösung gemischter Stoffe betrachtet werden kann, so ist ferner noch Rücksicht zu nehmen auf die Möglichkeit, dass die krystallisirten

---

*) Eine nähere Untersuchung hierüber hat Alexejeff (Prot. J. russ. ph. chem. Ges. (1) 1885, pag. 282) ausgeführt.

Modifikationen im Stande sind, mit einander Mischkrystalle zu bilden. Ob bei Metalllegirungen Mischkrystalle sich bilden, wurde bis jetzt nicht näher untersucht und dürfte sich auch nur schwer ermitteln lassen; dass aber bei Salzgemengen dieser Fall eintreten kann, ist durch mikroskopische Untersuchungen wirklich nachgewiesen.

Nachstehend einige Beispiele.

1) Bromsilber und Jodsilber. — Das Bromsilber krystallisirt aus dem Schmelzfluss in trigonalen, etwas plumpen, nur schwach gelb gefärbten Skeletten. Die Grenzschicht zwischen beiden Substanzen bleibt, wie im vorigen Falle, länger flüssig und schmilzt leichter als die reinen Substanzen. Es bildet sich indess nicht wie bei Chlorsilber und Jodsilber ein braunes feinkörniges Gemenge, sondern die Krystalle verfilzen sich in einander, sich feiner und feiner verästelnd, und rufen nur

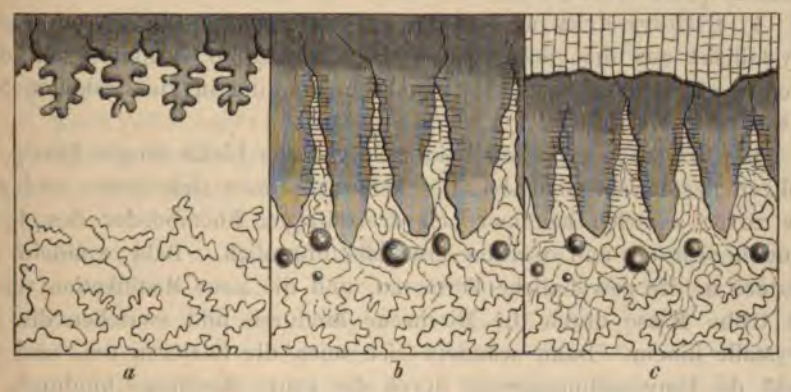


Fig. 324.

an ihren äußersten Enden einen schwach bräunlichen Ton hervor. Fig. 324 *a*, *b*, *c*. Auf der Seite des Bromsilbers bilden sich in Folge der Contraktion beim Erstarren Vacuolen, Luftblasen aus, eine Erscheinung, die übrigens bei combinirten Schmelzflüssen ganz allgemein ist und die Beobachtung zuweilen sehr erschwert. Erniedrigt sich die Temperatur soweit, dass das Jodsilber sich umzuwandeln beginnt, so schreitet die Umwandlung nicht bis in die Spitzen der Jodkrystalle vor, sondern nur bis in die Nähe der bräunlichen Zone, sich immer mehr und mehr verlangsamend. Man kann also hieraus schließen, dass unter den obwaltenden Umständen AgJ mit $AgBr$ isomorphe Mischungen bilden kann, aber nur bis zu gewissem Grenzverhältnis, so wie dies als häufigster Fall isomorpher Mischungen schon oben bemerkt wurde. Wahrscheinlich enthalten die Spitzen der Bromsilberkrystalle entsprechend etwas Jodsilber in isomorpher Mischung. (O. L. 1885.)

2) Chlorsilber und Bromsilber. — An den Grenzen beider Schmelzflüsse zeigen sich ebenfalls keine trüben gemengten Krystalle, selbst nicht einmal wie im vorigen Falle feine Verästelungen, so dass zu schließen ist, dass ein Chlorsilberkrystall ungehindert in Bromsilber weiter wachsen kann und umgekehrt. (O. L. 1885.)

3) Silbernitrat und Natriumnitrat. — Natriumnitrat krystallisirt rhomboedrisch, und zwar aus dem Schmelzfluss in Form sechsstrahliger Blumen oder mehr oder minder feingefiederter Sterne. In der Mischzone geht das Wachsthum ohne besondere Störung vor sich, d. h. die beiden Substanzen können isomorphe Mischungen bilden und aneinander fortwachsen. Interessant ist die Schnelligkeit, mit welcher die Krystalle um Luftblasen herumwachsen, wobei letztere gewöhnlich zur Seite gedrängt werden, so dass ganz unförmliche Krystallmassen entstehen. (O. L. 1885.)

4) Silbernitrat und Ammoniumnitrat. — Ammoniumnitrat krystallisirt aus dem Schmelzfluss zunächst regulär, wandelt sich dann aber rasch in die optisch einaxige Form um, die in vierstrahligen Skeletten auftritt.

Die Mischzone zwischen beiden Substanzen bleibt länger flüssig, die Spitzen der tetragonalen $AmNO_3$-Skelette bräunen sich etwas, und auch die zuvor scharfen hemimorphen dreispitzigen Rhomboeder des $AgNO_3$ runden sich ab und werden ebenfalls bräunlich. Bald wandeln sich letztere in die gewöhnliche Form um, und die neue Modifikation wächst als trübe Masse durch die Mischzone hindurch und zwischen die Am-Krystalle hinein. Dann wandeln sich auch die letzteren um, und man sieht die Umwandlungsgrenze durch die ganze Mischzone hindurch, bis in die Zwischenräume zwischen den $AgNO_3$-Krystallen hindurch, fortwandern. (O. L. 1885.)

5) Kaliumnitrat und Natriumnitrat. — Die sechsblätterigen blumenförmigen Wachsthumsformen beider sind einander sehr ähnlich. In der Mischzone, die etwas länger flüssig bleibt, bilden sie sich etwas kleiner aus und erhalten allmählich eine rauhe, körnige Oberfläche. Es scheint dies also ein Fall nicht ganz vollkommener isomorpher Mischung, eine Art Uebergang von homogener Mischung zu inhomogener zu sein, d. h. von Bildung klarer, durchsichtiger Krystalle zur Entstehung solcher mit staubförmigen Einlagerungen und deshalb milchig getrübtem Aussehen. (O. L. 1885.)

6) Chlor-, Brom- und Jodblei. — Es wurde ein Präparat hergestellt, welches alle drei Substanzen in sektorenförmiger Anordnung enthielt, so dass sich im Centrum alle drei Schmelzflüsse berührten. Diese centrale Stelle blieb bei der Erstarrung am längsten flüssig, länger als die Mischung längs der radialen Grenzlinien. Merkwürdig ist, dass

die bereits gebildeten Jodbleikrystalle beim Heranwachsen der Chlorblei-krystalle sich theilweise wieder auflösen. (O. L. 1885.)

7) Chinondihydroparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester. — Ein Versuch mit den von Herrn Herrmann aus ätherischer Lösung dargestellten Mischkrystallen*) ergab, dass dieselben nach dem Schmelzen wieder unverändert als Mischkrystalle erstarren, somit nicht, wie man vielleicht vermuthen könnte, eine Sonderung der beiden Bestandtheile stattfindet.

Wurden reine Schmelzflüsse der beiden Substanzen in Contakt gebracht, so bildeten sich bei der Erstarrung jenseits einer bestimmten Grenzlinie nur rhombische, diesseits nur asymmetrische Krystalle. Soweit dieselben in die Contaktzone hineinragten, müssen sie als Mischkrystalle aufgefasst werden, denn eine Mischung von viel rhombischer Substanz (S.-E.) mit wenig asymmetrischer (C.-E.) erstarrte vollständig zu rhombischen Krystallen, eine Mischung von viel asymmetrischer (C.-E.) mit wenig rhombischer (S.-E.) zu asymmetrischer. Ebenso verhielten sich Lösungen in Benzol und Anilin.

8) Dioxychinonparadicarbonsäureester und Chinondihydroparadicarbonsäureester. — Die sich bei gemischten Schmelzflüssen der beiden Stoffe zeigenden Erscheinungen sind bereits auf S. 477 erwähnt.

9) Dioxychinonparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester. — Ueber die Bildung von Mischkrystallen aus dem Schmelzfluss sehe man Seite 478.

10) Tetraoxybenzolparadicarbonsäureester und Dioxychinonparadicarbonsäureester. — Wurde ebenfalls schon früher auf Seite 479 besprochen.

d) Bildung chemischer Verbindungen.

Ebenso wie wässrige und andere Flüssigkeiten beim Zusammenbringen chemische Verbindungen bilden können, die entweder gelöst bleiben oder sich ausscheiden, ist dies selbstverständlich auch bei Schmelzflüssen möglich. Von besonderem Interesse ist dabei der Fall, wenn von chemischem Standpunkte sich keine solchen Verbindungen erwarten lassen, z. B. bei zwei Salzen mit verschiedenen Basen und gleicher Säure oder gleicher Basis und verschiedenen Säuren. Immerhin könnten sich hierbei sogenannte Molekülverbindungen bilden. Eine Erscheinung, die wahrscheinlich hierher gehört, beobachtete ich bei

1) Jodsilber und Jodkalium. — Die Mischzone erfüllt sich bald

*) Siehe oben pag. 471.

mit einer leicht schmelzbaren dunkelbraunen Masse. Diese ist sich kein Gemenge von Jodsilber und Jodkalium, sondern irgend einer neu Verbindung mit Jodkalium, denn beim Mäßigen der Wachsthumsgeschwindigkeit kann man, wie auf der linken Seite der Fig. 325 angedeutet i deutlich tafelförmige Krystalle von sechsseitig Umriss als Grundsubstanz der trüben Krystal erkennen. Beim Erwärmen bleibt der einge gerte Staub übrig und erweist sich als Jodk lium. Es ist dabei zu bemerken, dass die der Mischzone ausgebildeten KJ-Würfelch ebenfalls bräunlich getrübt sind, um so meh je näher bei den AgJ-Krystallen sie auftret und dass sie sich von den reinen KJ-Krystall dadurch unterscheiden, dass sie scharfkantig u nicht wie letztere gerundet erscheinen. Hierna wäre anzunehmen, dass sie etwas AgJ in i morpher Mischung enthalten. Durch Verlang men des Wachsthums kann man grobkörnigere Masse erzielen, welc anstatt der braunen blaue Diffraktionsfarbe zeigt. (O. L. 1885.)


Fig. 325.

2) Silbernitrat und Kaliumnitrat. — Bringt man heiß ges tigte Lösungen von $AgNO_3$ und KNO_3 mit einander in Berührung, bleibt die Mischzone lange frei von Krystallisation, auf der Salpeters bilden sich rhomboedrische Skelette, welche sich sehr langsam umwa deln, und schließlich entstehen in der Mischung Krystalle eines Dopp salzes, welche die bereits ausgeschiedenen Krystalle theilweise aufzehr

Man könnte nun erwarten, dass dieses Doppelsalz sich auch l Mischung der Schmelzflüsse bilde. Beobachtet wurde nur Folgendes.

Das Kaliumnitrat krystallisirt in Rhomboedern oder richtiger sechsblättrigen Blumen, welche aus einem dünnen Blättchen besteh auf welche beiderseits, der Hauptaxe entsprechend, in der Mitte knop förmige Verdickungen aufgesetzt sind. In der Mischzone werden diese ben sehr undeutlich und blass. Das Silbernitrat erscheint in Form dre strahliger Sterne. Die Mittelzone bleibt länger flüssig und erfüllt si schließlich mit braunen Krystallen, deren Entstehung mit der Umwan lung des KNO_3 in die gewöhnliche, rhombische Form zusammenzufalle scheint, wenigstens treten beim abermaligen Erwärmen und Wiederal kühlen an Stelle der sechsblättrigen Blumen die rechteckig begrenzte rhombischen Salpeternadeln auf. (O. L. 1885.)

3) Kalium- und Natriumcarbonat etc. — Schon Ostwal (1882) fand, dass beim Zusammenschmelzen mancher Salze, z. B. K_2C und Na_2CO_3 die Lösungswärme der Schmelze kleiner ist als die Summ der Lösungswärmen der Bestandtheile, was nur zu erklären ist durc

ermitteln gesucht. Die ältesten Versuche in dieser Richtung sind diejenigen von Rudberg (1830). Durch seine Untersuchungen an Legirungen von Zinn und Blei, Zinn und Zink und Zinn und Wismuth gelangte er zu der Ansicht, dass diese Metalle in bestimmtem Mengenverhältnis eine chemische Verbindung bilden, deren Schmelzfluss nicht mischbar sei mit dem geschmolzenen überschüssigen Metall, so dass die chemische Verbindung und dieses überschüssige Metall ein mechanisches Gemenge bilden, woraus dann die Existenz zweier Schmelzpunkte erklärbar sei.

E. Wiedemann (1877) bemerkt hierzu:

»Da mir die obige Erklärung nicht ganz genau däuchte und mir schon aus den Zahlen von Rudberg hervorzugehen schien, dass bei dem höheren Schmelzpunkte nicht ein wirklicher Stillstand, sondern nur ein sehr viel langsameres Sinken des Thermometers eintritt, so habe ich einige der Rudberg'schen Versuche (Sn-Pb und Sn_5-Zn) wiederholt. Die Legirungen wurden in einem cylindrischen, 40 mm hohen und 30 mm weiten Messinggefäß geschmolzen. Das in ganze Grade getheilte Thermometer, an dem sich noch leicht Zehntel schätzen ließen, befand sich, um es vor dem Zerdrücken durch das erstarrende Metall zu schützen, nicht unmittelbar in dem Gemisch, sondern war von einer kleinen, unten verschlossenen Messingröhre umgeben, die mit Leinöl gefüllt war und in die Legirung eintauchte. Die Abkühlung geschah im Innern eines mit einem doppelten Deckel bedeckten doppelwandigen Gefäßes; durch den Zwischenraum zwischen den Wänden desselben ging ein constanter Wasserstrom aus der Wasserleitung, dessen Temperatur etwa 15° betrug. Während der Abkühlung wurde von Minute zu Minute die Temperatur des Thermometers abgelesen. . . .

»Aus den erhaltenen Zahlen geht zunächst hervor, dass bei keiner der beiden Legirungen ein wirklicher Stillstand oberhalb der Temperatur von etwa 180°—182°, respektive 197° stattfand, dass aber bei etwa 250° eine langsamere Abkühlung eintrat, die, noch ehe das Metall die Temperatur erreicht hatte, bei der der zweite wirkliche Stillstand sich zeigte, in eine schnellere überging. Diese schnellere Abkühlung ist [illegible] so auffallender, als sie bei einem geringeren Temperaturüberschuss [illegible] die Umgebung auftritt, als die frühere langsamere. Bei 180°—[illegible] respektive 196°—198° trat ein wirklicher Stillstand des Thermom[illegible] ein, dem ein Sinken folgte, das allmählich langsamer wurde, entspr[illegible] der Annäherung der Temperatur der Legirung an die der Umgeb[illegible]

»Die Erscheinungen lassen sich vollkommen erklären, we[illegible] annimmt, bei der niedrigeren Temperat[illegible] schmelze die Legir[illegible] einfachen Schmelzpunkt und in ihr lös[illegible]e sich das überschüss[illegible] und zwar in mit der Temperatur schnell steigender Menge.

würde sich gerade ebenso wie die obige Legirung die Lösung eines Salzes verhalten, dessen Löslichkeit mit der Temperatur schnell steigt, wenn sie sich in einem Raume von einer Temperatur unter 0° abkühlte. Auch eine solche Lösung kühlt sich zunächst relativ schnell ab, bis eine Ausscheidung von Salz stattfindet und die dabei frei werdende Wärme die Abkühlung verzögert. Das Auskrystallisiren tritt bei um so höherer Temperatur ein, je concentrirter die Lösung ist. Mit sinkender Temperatur nehmen die innerhalb gleicher Temperaturintervalle abgeschiedenen Salzmengen ab, also auch die durch deren Abscheidung bedingte Wärmeentwicklung. Bei einer Temperatur unter 0° erstarrt das Lösungsmittel und es bleibt längere Zeit die Temperatur constant, um dann langsam weiter zu sinken.

»Auf die schnelle Zunahme der Löslichkeit des einen Metalls in der geschmolzenen Lösung mit der Temperaturerhöhung lassen uns aber nicht nur die Abkühlungsgeschwindigkeiten schließen, sondern auch die Angaben früherer Beobachter über die Lage des höheren sogenannten Schmelzpunktes.

»So findet z. B. Rudberg die folgenden ersten Stillstandspunkte t für eine Reihe Blei-Zinn-Legirungen. Die oberste Zeile der Tabelle giebt die jeweilig zu einem Aequivalent $Pb\,Sn_3$ zugesetzten Aequivalente von Blei und Zinn, die zweite die den einzelnen Legirungen entsprechenden Werthe von t und die dritte die dem weiteren Zusatze von einem Aequivalent Pb respektive Sn zu den einzelnen Legirungen entsprechende Erhöhung Δ von t.

$Pb\,Sn_3$	$+ 8\,Pb$	$+ 5\,Pb$	$+ 2\,Pb$	$+ \frac{Pb}{2}$	$+ 0$	$+ Sn$	$+ 3\,Sn$	$+ 9\,Sn$
t	289	270	240	200	187	192	200	210
Δ	—	6,3	10	26,5	26	5	4	2,7

»Die Werthe von Δ zeigen, dass, während im Mittel bei 200° eine Temperaturerhöhung von 26,5° nöthig ist, um ein Aequivalent Blei in Gegenwart der Legirung $Pb\,Sn_3$ zu schmelzen, respektive in letzterer zu lösen, bei 280° nur noch 6,2° dazu erforderlich sind. . . .

»Durch Umrühren mit einem Glasstabe kann man sich leicht überzeugen, dass beim langsamen Erhitzen der obigen Legirungen über 182°, respektive 197° vor dem Erreichen des sogenannten zweiten Schmelzpunktes sich am Boden des Gefäßes ein krystallinischer Absatz befindet, herrührend von noch nicht gelöster Substanz.

»Der sogenannte zweite Schmelzpunkt der Legirungen ist also kein wirklicher Schmelzpunkt, sondern er entspricht dem Beginn der krystallinischen Ausscheidung des einen Metalls aus einer bei niedrigeren Temperaturen schmelzenden Legirung.«

langsamer zunehmen, eventuell gar abnehmen, als bei sehr hohen Temperaturen, wo alles überschüssige Metall gelöst ist und wir die Ausdehnung der Flüssigkeit allein beobachten. Andererseits können wir aber aus den Volumänderungen oberhalb des ersten Schmelzpunktes der Legirung darauf schließen, ob das überschüssige Metall sich bei der Verflüssigung ausdehnt oder nicht. Dementsprechend müssen wir bei dem Blei eine Ausdehnung beim Schmelzen, bei dem Wismuth dagegen eine Contraktion annehmen, welch letztere Resultate auch mit den Ergebnissen anderer Forscher im Einklang stehen.

»Eine spezielle Erörterung dieses Verhaltens an einer Legirung $PbBi_8$ ergiebt das Folgende: Die Legirung $PbBi_8$ besteht aus einem Gemisch von einer niedrig schmelzenden Bleiwismuthlegirung, in welcher Wismuth gelöst enthalten ist. Erwärmen wir die Legirung von 0° an, so dehnt sich die feste Legirung und das feste Wismuth zunächst regelmäßig aus und zwar bis etwas oberhalb von 125°. Bei dieser Temperatur schmilzt die Legirung unter starker Ausdehnung, während in ihr festes Wismuth suspendirt bleibt. Dieses löst sich allmählich und schmilzt und zwar mit steigender Temperatur in immer wachsender Menge. Das Wismuth contrahirt sich aber beim Schmelzen, dem entsprechend nimmt die scheinbare Ausdehnung immer mehr und mehr ab. Berücksichtigen wir die Ausdehnung des Oels, wie sie sich etwa aus den Versuchen unter 125° ableitet, so findet für das Metall selbst eine Contraktion statt. Wäre das Volumen etwa in derselben Weise von 130° an bis 193° gewachsen, wie von 94° bis 125°, so müsste der Stand der Oelsäule 819 statt 645 betragen haben, also weit größer gewesen sein, als wir ihn beobachteten. Sowie der letzte Rest Wismuth geschmolzen ist, also unmittelbar nach der geringsten scheinbaren Ausdehnung 1,6, nimmt für das nun ganz flüssige Gemisch die Ausdehnung wieder große, den hohen Temperaturen entsprechende Werthe an.

»Lässt man die geschmolzene Legirung abkühlen, so ist die Contraktion bis 188° regelmäßig, bei dieser Temperatur findet eine plötzliche Ausdehnung statt; in der That war ursprünglich das Volumen bei 188° beim Abkühlen kleiner als beim Erwärmen. Wir haben diese Erscheinung so zu erklären, dass das Wismuth in der Legirung bis zu circa 190° wie in einer übersättigten Lösung enthalten, respektive die Abkühlung zu schnell vor sich gegangen ist, als dass eine vollkommene Ausscheidung eingetreten wäre und bei 188° diese nun plötzlich stattfindet, wobei eine sehr beträchtliche Ausdehnung zu beobachten ist.

»Die Uebersättigung einer Lösung eines Metalls in einem andern ist bei der Leichtigkeit, mit der viele Metalle, wie Gallium u. s. w., im überschmolzenen Zustande erhalten werden können, nicht auffallend.«

Mit einer eingehenden Untersuchung der Gesammtwärme der Legi-

rungen von Blei und Zinn hat sich in neuerer Zeit ferner W. Spring (1886) beschäftigt. Die Fig. 326 giebt graphisch einige der von ihm gefundenen Werthe wieder. Man sieht zunächst, dass das reine Zinn und das reine Blei sich ganz normal verhalten, insofern die Gesammtwärme zuerst langsam ansteigt, einen plötzlichen Sprung erleidet, der die latente Schmelzwärme repräsentirt, und dann wieder gleichmäßig zunimmt. Bei Blei wurde allerdings, wie die punktirte Linie andeutet, keine scharfe Knickung beim Schmelzen erhalten, doch dürfte dies wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sein. Unter den Legirungen ist eine, $PbSn_4$, die sich fast eben so verhält, wie die reinen Metalle, d. h. einen bestimmten Schmelzpunkt hat, doch ist die Gesammtwärme keineswegs das Mittel der Gesammtwärmen der Bestandtheile. Diese Legirung ist also wohl als chemische Verbindung von Blei und Zinn aufzufassen.

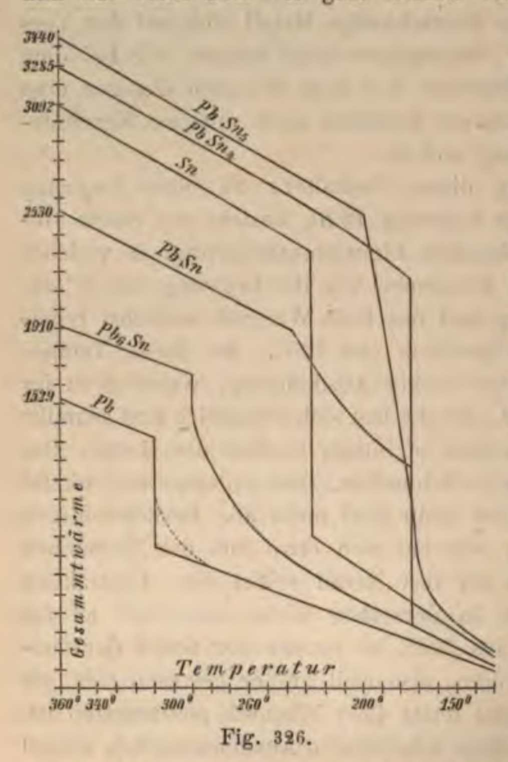


Fig. 326.

Die übrigen Legirungen verhalten sich annähernd so wie mechanische Gemenge oder Mischungen dieser chemischen Verbindung mit dem einen Metall, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Bei fast allen beobachtet man eine plötzliche Zunahme der Gesammtwärme bei demselben Temperaturpunkte wie bei $PbSn_4$, was dem Schmelzen der vorhandenen chemischen Verbindung entspricht, dann findet ein zwar stetiges, aber anormal rasches Anwachsen der Gesammtwärme bis zu einem zweiten Punkte statt, von welchem an normale gleichmäßige Zunahme eintritt. Dieser Theil entspräche der Auflösung des überschüssigen Metalls in der geschmolzenen chemischen Verbindung. Von dem [illegible]unkte an, wo die Curve normal verläuft, wäre sämmtliches üb[illegible]ge Metall gelöst, die Legirung also nicht mehr breiig, sondern v[illegible] flüssig. M[illegible] einiger Annäherung, doch nicht genau, ist auch d[illegible] der Gesammtwärmen der c[illegible] Metalls. Die stets negat[illegible]

die Wärmeabsorption beim Auflösen des überschüssigen Metalls in der geschmolzenen Legirung erklären. Bei der Legirung $PbSn_5$ findet sich bereits vor dem Schmelzpunkte der chemischen Verbindung $PbSn_4$ ein anormales Wachsen der Gesammtwärme. Dies würde sich dadurch erklären, dass das Gemisch $PbSn_4 + Sn$ früher schmilzt als $PbSn_4$ allein, wie es der allgemeinen Regel entspricht, d. h. das überschüssige Zinn erniedrigt den Schmelzpunkt der Verbindung $PbSn_4$. Dass ein Ueberschuss von Blei, z. B. bei der Legirung $PbSn_4 + Pb_3 = PbSn$ nicht eine ähnliche Erniedrigung des Schmelzpunktes erzeugt, erklärt sich wohl durch den höher liegenden Schmelzpunkt von Blei. W. Spring selbst giebt von den Versuchen eine andere Erklärung, die hier übergangen werden muss, da sie sich auf Hypothesen über die Molekularconstitution stützt. Die gegebene Erklärung soll natürlich nur eine muthmaßliche Deutung der Thatsachen sein.

Oben wurde gezeigt, dass bei einem bestimmten Mischungsverhältnis Pfaundler's Grenzgehalt, ein Gemisch zweier Schmelzflüsse, als Ganzes erstarrt und als Ganzes schmilzt, gerade wie ein einfacher Körper. Guthrie, dem man sehr ausgedehnte Messungen über diese Mischungsverhältnisse und die entsprechenden Erstarrungstemperaturen verdankt (1875, 1876, 1878 und 1884), ließ sich durch die Constanz der Zusammensetzung solcher Gemenge mit niedrigstem Schmelzpunkt in ähnlicher Weise, wie schon Rudberg, dazu verleiten, dieselben als chemische Verbindungen aufzufassen, indem er dabei übersah, dass es sich überhaupt nicht um einfache homogene Körper, sondern um mechanische Gemenge handelt.

Beim Gefrieren von Salzlösungen nannte er die vermeintlichen neuen chemischen Verbindungen Kryohydrate und in andern Fällen eutektische Legirungen (εὖ, gut; τήκειν, schmelzen).

So kam er auch zu der merkwürdigen Ansicht, das Eis sei ein Kryohydrat des Wassers. Das feste Wasser bilde sich bereits bei 4°, bleibe indess zunächst gelöst und bei 0° scheide sich dann die chemische Verbindung von festem und flüssigem Wasser — das Eis — aus, ebenso wie bei Salzlösungen die chemische Verbindung von Salz und Wasser, das Kryohydrat.

In einigen Fällen glaubte er auch nachweisen zu können, dass die eutektische Legirung, wie man erwarten muss, wenn sie thatsächlich eine chemische Verbindung ist, ein anderes spezifisches Gewicht hat, als die mechanische Mengung der Bestandtheile. So wurde gefunden das spezifische Gewicht von $KNO_3 = 2{,}2028$, von $NaNO_3 = 2{,}0469$ und von eutektischer Legirung derselben $= 2{,}1328$, dagegen von mechanischem Gemenge in gleichem Verhältnis $= 2{,}149$.

Auch von G. Brügelmann (1884) wurden ähnliche Differenzen

des spezifischen Gewichts von Legirungen und mechanischen Gemengen aufgefunden, welche sich indess, wie Marignac zeigte, zum Theil durch Rechnungsfehler bei der Berechnung des spezifischen Gewichts der Gemenge erklären. Zum Theil dürften sie wohl auch durch Hohlräume in dem Erstarrungsprodukt und durch Bildung wirklicher chemischer Verbindungen zu erklären sein. Sichere Aufschlüsse hierüber kann nur das Mikroskop geben. Brügelmann ist der Ansicht, dass die eutektischen Legirungen als Mischkrystalle aufzufassen seien, welche er aber nicht, wie es in diesem Buche geschehen ist, als physikalische, sondern als chemische Verbindungen betrachtet wissen will. Wie aus den oben dargelegten mikroskopischen Untersuchungen hervorgeht, kann es sich indess nicht einmal um Schichtkrystalle handeln, weil bei diesen die beiden Gemengtheile regelmäßig gegen einander orientirt sind, während bei den trüben, im durchfallenden Licht braunen Massen der eutektischen Legirungen jede gesetzmäßige Orientirung der verschiedenen Partikelchen gegen einander, Ausnahmefälle abgerechnet, fehlt.

Bereits Pfaundler (1877), Offer (1880) u. A. haben übrigens darauf hingewiesen, dass aus verschiedenen Gründen die Kryohydrate keine chemischen Verbindungen sein können, so namentlich wegen der durchaus nicht den stöchiometrischen Gesetzen folgenden chemischen Zusammensetzung, während doch sämmtliche chemische Verbindungen mit diesen Sätzen in Uebereinstimmung stehen, falls man nicht etwa die Mischkrystalle auch zu den chemischen Verbindungen zählt, dass ferner die Lösungswärme des Kryohydrats genau dieselbe ist, wie die des mechanischen Gemenges von Eis und Salz und dass auch die spezifischen Gewichte übereinstimmen, mit Ausnahme weniger Fälle, z. B. bei Kochsalz, wo sich aber die Differenz dadurch erklärt, dass das Salz in niederen Temperaturen nicht wasserfrei, sondern wasserhaltig krystallisirt.

Neuerdings haben Polazzo und Batelli (1884), sowie Batelli und Martinelli (1885) die Erscheinungen auch bei Gemischen von organischen Substanzen, wie Naphtalin, Monobromkampher, Nitronaphtalin, Stearin, Paraffin, Diphenylamin, Spermaceti etc. hinsichtlich der thermischen Aenderungen untersucht und kommen zu gleichen Resultaten, wie Rudberg (1830) bei Metalllegirungen. Sie nehmen mit Guthrie an, dass die chemische Verbindung (die eutektische Legirung) den überschüssigen Bestandtheil in sich auflöse.

Wie man hieraus sieht, wäre sehr zu wünschen, dass bei derartigen Untersuchungen das Mikroskop mehr als es bis jetzt geschehen ist, beigezogen würde.

e) Gemische amorpher und krystallisirter Körper.

Nach den allerdings wenig zahlreichen und nicht sehr eingehenden Untersuchungen über die Einwirkung amorpher Zumischungen scheint der Schmelzpunkt durch solche im Allgemeinen nur kleine Aenderungen zu erleiden. Beispiele zur Untersuchung liefert die Chemie in großer Menge. Viele organische Substanzen lassen sich mit Colophonium und anderen Harzen zusammenschmelzen, krystallisirter Zucker kann mit amorphem zusammengeschmolzen werden, Schwefel mit amorphem Schwefel. Eine Mischung von krystallisirtem und amorphem Schwefel entsteht auch dadurch, dass man flüssigen Schwefel stark erhitzt und dann rasch abkühlt. Wie sich der Schmelzpunkt in diesem Falle ändert, ist von Gernez (1876) durch sorgfältige Messungen näher bestimmt worden. Es fand sich z. B. die (gewöhnliche) Erstarrungstemperatur des bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenen Schwefels = 117,4°. War derselbe aber zuvor auf 140° erhitzt, so erstarrte er bei 113,4°, bei vorheriger Erhitzung auf 170° bei 112,2°. Wurde er noch stärker erhitzt, so fand die Erstarrung statt bei 114,4°. Die Messung dieser Erstarrungstemperaturen geschah in der Weise, dass in den geschmolzenen Schwefel, in welchem ein Thermometer eingesenkt war, kleine Stückchen von Schwefel eingeworfen wurden. Durch die freiwerdende latente Schmelzwärme stieg die Temperatur bis in die Nähe des wahren Schmelz- und Erstarrungspunktes. Nun wurde ein zweiter Versuch bei der durch den ersten gefundenen Temperatur ausgeführt und so fort, bis die maximale Temperatur, d. h. der wahre Schmelzpunkt, erreicht war.

Wasserreiche Colloidsubstanzen, welche nicht geschmolzen werden können, indem sie sich zuvor zersetzen (gerinnen), wirken nicht wesentlich erniedrigend auf den Gefrierpunkt ein. Die Wirkung ist dieselbe, als wenn man dem Wasser irgend einen indifferenten staubförmigen Körper beimischen würde, ebenso wie auch keine erhebliche Wärmetönung beim Lösen zu erkennen ist.

Eiskörner mit pulverisirtem Gummi innig gemengt zeigen nach C. Schultz (1869) keine Spur von Schmelzpunktserniedrigung. Ebenso gefrieren Lösungen von arabischem Gummi, insofern Ueberkühlung vermieden wird, genau bei 0°. Guthrie findet dies auch bestätigt für Lösungen von Eiweiß und Gelatine.

Höchst unklar sind die Erscheinungen der Erstarrung von geschmolzenem Eisen mit beigemischtem Kohlenstoff. Ich erwähne sie an dieser Stelle, weil möglicherweise, insbesondere bei rascher Erstarrung, auch amorphe Gemengtheile in Betracht kommen.

Der Kohlenstoff löst sich in dem geschmolzenen Eisen auf und krystallisirt, wenn in genügender Menge zugesetzt, beim Erkalten als Graphit

wieder aus, doch nur theilweise; ein anderer Theil bildet entweder Mischkrystalle oder eine chemische Verbindung mit dem Eisen. Für letzteres sprechen die eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffeisens, so namentlich der Umstand, dass das Kohlenstoffeisen bei Behandlung mit Salzsäure Kohlenwasserstoffe entwickelt und nicht, wie man erwarten könnte, den Kohlenstoff in Form eines feinen Schlammes ausscheidet.

Mit Untersuchungen über die Krystallisation des Eisens haben sich bereits Mitscherlich und Rammelsberg befasst; zahlreiche Beobachtungen über die Struktur des Eisens sind ferner von E. Schott, Dürre und Ledebur veröffentlicht worden. Die ersten mikroskopischen Forschungen führten C. Sorby*), Kick (1877) und v. Kerpely (1877) aus. Schmiedeeisen soll aus langgestreckten, nicht parallel laufenden Bündeln kleiner dreieckiger Blättchen bestehen, entstanden durch Zertrümmerung der ursprünglich bei der Erstarrung gebildeten oktaedrischen Krystalle in Folge des Auswalzens. Die einzelnen Bündel sind durch eine Rinde von Schlacke von einander isolirt, kohlenstoffreiches Eisen ist spröder und die Krystalle zerbrechen beim Auswalzen in ganz unregelmäßige Fragmente, welche den Bruch grobkörnig erscheinen lassen. Aehnlich wie Kohlenstoff sollen auch Zusätze von Mangan, Wolfram und Chrom wirken; Schwefel, Kupfer und Silicium dagegen hindern die Verschiebbarkeit der Theilchen namentlich bei Rothglühhitze.

v. Fuchs (1852) glaubte zu erkennen, dass das Eisen aus einer regulären und rhomboedrischen Modifikation gemischt sei. Erstere sollte im Stabeisen, letztere im Roheisen vorherrschen. Durch Steigerung bis zur Schweißhitze sollte ein Uebergang in eine amorphe Modifikation bewirkt werden, doch können bekanntlich krystallinische nicht in amorphe Körper übergehen.

De Cizancourt ist der Ansicht, dass das Eisen der Eisenoxydulverbindung, das Ferrosum, ein vom Eisen der Eisenoxydverbindungen, dem Ferricum, chemisch verschiedener Stoff sei. Ersteres habe weit größere Verwandtschaft zum Kohlenstoff und bilde damit das weiße Roheisen oder Spiegeleisen; das andere könne nur wenig Kohlenstoff aufnehmen und scheide denselben beim Erkalten größtentheils wieder aus, wodurch graues Gusseisen entstehe. Im sogenannten halbirten Roheisen bilde das Ferricum die grauen, das Ferrosum die weißen Bestandtheile. Es sei deshalb durchaus richtig, wenn der Praktiker von dem Grundsatze ausgehe, dass jeder Eisenstein sein besonderes Eisen gebe, dass Stahl nur aus Stahlerzen hergestellt werden könne.

*) Schon im Jahre 1864 hatte er auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science Photographien mikroskopischer Eisenpräparate ausgestellt.

Osmond und Werth gelangten durch mikroskopische Untersuchungen zu dem Schluss, dass Stahl gewissermaßen eine zellige Struktur besitze, d. h. zusammengesetzt sei aus Körnern, deren Mitte aus Eisen, deren Rinde aus Kohlenstoffeisen und Unreinigkeiten bestehe. Beim Erhitzen erweicht und schmilzt diese Rinde zuerst. Darnach richten sich die Eigenschaften des Eisens beim Schmieden. Wird das Eisen sehr stark erhitzt, so wachsen die Kerne der Zellen zu großen Krystallen aus, es entsteht das sogenannte verbrannte Eisen.

Die Bildung einer »Zelle« soll ganz der Entstehung von Vogelsang's Globuliten (vergl. S. 731) entsprechen. Das Eisen scheidet sich aus der kohlenstoffhaltigen Mutterlauge in Krystallembryonen aus, die sich gegenseitig anziehen u. s. w. Nachdem aber Vogelsang's Globulitentheorie als unrichtig erwiesen scheint, darf wohl hier auf Näheres verzichtet werden.

Im Jahre 1885 hielt Sorby in der Versammlung des Iron and Steel Institute in London einen Vortrag über die Ergebnisse seiner mikroskopischen Untersuchungen, nachdem schon zuvor seit dem Jahre 1878 der Ingenieur A. Martens eine Reihe Abhandlungen über den gleichen Gegenstand veröffentlicht hatte, die anregend wirkten und Veranlassung zu weiteren Studien auf diesem Gebiete gaben.

Nachfolgend gebe ich einige Stellen aus dem von A. Martens in seinem Vortrage im Berliner Bezirksverein deutscher Ingenieure am 2. Juni 1880 gehaltenen Vortrage wörtlich wieder.

»Das Eisen hat, wie das Wasser, je nach seinem Erhitzungsgrade ein verschiedenes Aufnehmungs- oder Lösungsvermögen für die einzelnen Beimengungen und scheidet, in gleicher Weise wie das Wasser, beim Erkalten die einzelnen Körper nach einander aus.

»Graphit wird beispielsweise bei einigen Eisensorten oft schon unmittelbar nach dem Abstiche des Eisens aus dem Hohofen in hellen, glänzenden Flocken abgeschieden, welche aus dem Eisenbade ausgestoßen werden und als glänzende Flitterchen die umgebende Luft erfüllen oder als Garschaum auf den Rinnen und Masseln sich absetzen. Die aufgenommenen oder entstehenden Gase entweichen während des Abkühlens in Form von Blasen oder Flammen.

»Ist die Erstarrung bis zu einem gewissen Grade vorangeschritten, so kann ein Ausstoßen aus dem Bade nicht mehr stattfinden, und die einzelnen Gemengetheile scheiden sich innerhalb desselben ab. Hierbei scheint das Bestreben der einzelnen Bestandtheile, zu Gruppen zusammen zu treten*) und sich örtlich gesondert von den übrigen abzusetzen (»zu saigern«), die Regel zu sein. . . .

*) Ausbildung zweier Mischungsgleichgewichtszustände im Schmelzfluss. (O. L.)

»Beim Erstarren krystallisirt das Eisen in zwei schärfer ausgeprägten Formen, deren Grundstöcke die **rhombische Säule** und das **Oktaeder** sind. . . .

»In den meisten Roheisensorten herrscht das eine oder das andere dieser Systeme vor und charakterisirt das Bruchaussehen und das Gefüge derselben. Die rhombische Krystallisation entspricht dem mit Kohlenstoff oder Mangan chemisch verbundenen Eisen, der hypothetischen Verbindung $Fe_4 C$ (dem Spiegeleisen), während die oktaedrische dem reinen (oder, nach **Ledebur's** Vorgange besser gesagt, dem **freien**) Eisen zuzuschreiben ist. Diese Krystallisationen treten deutlicher nur unter besonders günstigen Verhältnissen in Hohlräumen auf und können namentlich bei durch starken Mangangehalt weiß gewordenem Eisen zusammen vorkommen. In diesem Falle sind sie häufig mit einander verwachsen. . . .

»Das graue, Bessemer- und Gießerei-Roheisen ist als ein Gemenge von vorwiegend freiem Eisen mit Graphit, Siliciumeisen, wenig Spiegeleisen und einigen anderen Beimengungen aufzufassen und verdankt seine graue Farbe und sein Gefüge vorwiegend der Graphitausscheidung, welche durch einen Gehalt an Silicium bedingt und befördert, durch einen Gehalt an Mangan und Phosphor aber behindert zu werden scheint. Die Graphitausscheidung tritt bei tiefgrauem Eisen so stark hervor, dass man nur äußerst schwer auf der Bruchfläche das freie Eisen zu erkennen vermag. Der Graphit hat die Form dünner Blätter, welche in Folge ihres geringen inneren Zusammenhaltes die natürlichen Trennungsfugen der Roheisenmasseln bilden; dieser Umstand lässt es erklärlich erscheinen, dass Graphit auf der Bruchfläche vorherrschend erscheint. Bei stärkerer Vergrößerung findet man die einzelnen Blätter aus dachziegelartig über einander gelagerten, sehr dünnen Plättchen bestehend, deren Grundform das gleichseitige Dreieck ist. Auf einer geschliffenen und polirten Fläche giebt sich der leicht zerbröckelnde Graphit als feiner Riss zu erkennen, Fig. 327.



Fig. 327.

Nach längerem Aetzen mit verdünnten Säuren wird die eigentliche Eisenmasse fortgenommen, und der von den Säuren nicht angreifbare Graphit erscheint als schmale, über der Fläche erhabene Linie. Die Graphitrisse sind je nach den Erstarrungsverhältnissen mehr oder weniger geradlinig; die breiteren und ausgedehnteren können bei stark graphithaltigem Roheisen schon mit bloßem Auge auf den geschliffenen Flächen wahrgenommen werden, während die feineren, nebengelagerten erst mit bewaffnetem Auge erkennbar sind.

»Auf den geschliffenen und geätzten Flächen treten bei dem grauen Eisen innerhalb der Graphitadern, diese nur selten erreichend, scharf begrenzte, oft sehr regelmäßig gebildete Figuren auf, Fig. 327 und 328.



Fig. 328.

Dieselben scheinen dem an Kohlenstoff gebundenen Eisen, dem Spiegeleisen Fe_4C zu entsprechen*), denn sie werden von allen Chemikalien, welche Spiegeleisen schwer angreifen, ebensowenig gelöst wie dieses.

*) Diese Figuren erscheinen unter dem Mikroskop je nach der angewendeten Beleuchtung tief schwarz (Fig. 328) auf hellem, oder hell (Fig. 327 und Fig. 330) auf dunklem Grunde.

Während die eigentliche Grundmasse, das freie, durch die angewendeten Aetzmittel leicht zerstörbare Eisen sich merklich vertieft, erscheinen auf den dem Spiegeleisen zugeschriebenen Flächen häufig die für dieses charakteristischen, regelmäßig um einen Mittelnerv angeordneten Figuren. Mit färbenden Chemikalien (rothes Blutlaugensalz und Oxalsäure in stärkster Verdünnung) behandelt, erscheinen diese Spiegeleisenflächen stets scharf von der übrigen Grundmasse getrennt. Sie nehmen beim vorsichtigen Erwärmen die Anlauffarben weniger schnell an als das freie Eisen und erscheinen, je nach dem Stadium des Anlaufens, heller oder dunkler gefärbt als dieses, immer aber vollkommen scharf von der Grundmasse getrennt. Diese Figuren treten in den verschiedenen Sorten grauen Eisens, ebenso wie die dem Graphit zugeschriebenen Risse, in verschiedener Häufigkeit auf. Je mehr sich das Roheisen der Nr. III und darüber hinaus dem halbirten Eisen nähert, desto mehr treten die Graphitrisse zurück, während die Figuren des Spiegeleisens zusammenhängender und häufiger werden. Diesen Vorgang kann man sehr bequem an Schliffen von Hartgussstücken studiren, wenn der Schliff parallel zu der Strahlenrichtung des abgeschreckten Theiles durch diesen hindurch bis in das vollkommen graue Eisen hinein sich erstreckt (Fig. 328). . . .

»Es wurde erwähnt, dass die Graphitrisse nur äußerst selten die Figuren des Spiegeleisens erreichen oder durchdringen. Die Contouren der letzteren scheinen vielmehr durch die Ablagerungsformen des Graphits beeinflusst zu werden. Diese Verhältnisse gewinnen ein Aussehen, wie wenn das im Wachsthum begriffene Graphitblatt beim Erstarren den Kohlenstoff aus seiner chemischen Verbindung mit dem Eisen herausgerissen habe, die außerhalb seines Anziehungsgebietes (Wachsthumshofes. O. L.) liegenden Theile unberührt lassend, welche sodann in dem Zustande des Spiegeleisens erstarrten.«



Fig. 329.

»Die au[illegible] llform des grauen Eisens ist die
edrische, [illegible] ur schwer in den tannenbaumför[illegible]
gen Kryst[illegible] t. Diese Tannenbäume sind [illegible]
einer [illegible] den Formen und von großer [illegible]

nigfaltigkeit in den Farbentönen. Beide Eigenthümlichkeiten treten unter dem Mikroskope bei möglichst schwacher Vergrößerung in verstärktem Maße hervor.

»Diese Krystallskelette, Tannenbäume (Fig. 329), sind gebildet aus feinen Nadeln oder Zähnen, welche parallel zu den Hauptaxen stehen. Diese Bildung wiederholt sich oft bis in die dritte und vierte Ordnung. Je vollkommener die Ausbildung, d. h. je mehr die Nadeln zweiter, dritter u. s. w. Ordnung hervortreten, desto mehr ähnelt das Krystallskelett in seiner äußeren Erscheinung dem ausgebildeten Oktaeder. Die einzelnen Zähnchen haben nicht immer ausgesprochene Nadelform, sondern sie sind nicht selten kugelig abgerundet und dann fast immer, infolge der vollkommenen Politur der Oberflächen, hellglänzend. Diese Form (Fig. 329) wurde in Eisen zweiter Schmelzung mit starkem Stahlzusatz häufig gefunden.

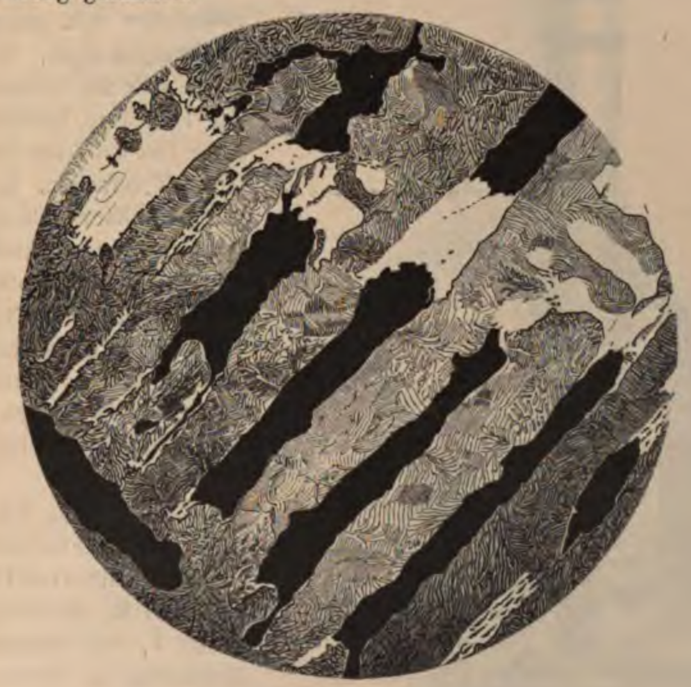


Fig. 330

»Querschliffe durch den Tannenbaum lassen nach dem Aetzen oftmals, aber nicht immer, ein regelmäßiges Gefüge erkennen (Fig. 330), in welchem jedoch die einzelnen Figuren, wenn sie auch deutlich begrenzt erscheinen, nicht so scharf von der Grundmasse getrennt sind, wie bei dem Spiegeleisen im grauen Roheisen.

»Wie schon früher bemerkt, kommen die Krystallisationen des Spie-

geleisens und die des freien Eisens häufig sehr gut ausgebildet neben einander vor und sind in diesem Falle meistens mit einander verwachsen, wobei die schwerer schmelzbaren tannenbaumförmigen Krystalle des freien Eisens die leichter schmelzbaren und darum etwas später erstarrenden Blätter des Spiegeleisens durchdringen, so dass die Spitzen der ersteren gleichsam aus diesen Blättern herauszuwachsen scheinen. Man findet deswegen bei Querschliffen (Fig. 330) durch derartige Krystallanhäufungen auch recht oft, dass das Spiegeleisen den Contouren der Nadeln des Tannenbaums folgt und dieselben als feiner Saum einhüllt.«

Das Mikroskop, dessen sich Martens bei seinen Untersuchungen bediente, wurde zuerst in der Centralzeitung für Optik und Mechanik, 1880, Nr. 4 beschrieben. Fig. 331 zeigt dasselbe im Durchschnitt. Das Stativ besteht aus Gusseisen und ist nicht wie ein gewöhnliches mit einem Beleuchtungsspiegel, sondern, da es sich um undurchsichtige Präparate handelt, mit einer fast halbkugelförmigen Linse F versehen. Der Objekttisch kann höher oder tiefer geschraubt und auch nach beliebiger Richtung geneigt werden, da seine halbkugelförmig abgedrehte untere Hälfte in einer entsprechend geformten Höhlung des Mikroskopfußes frei beweglich ist.

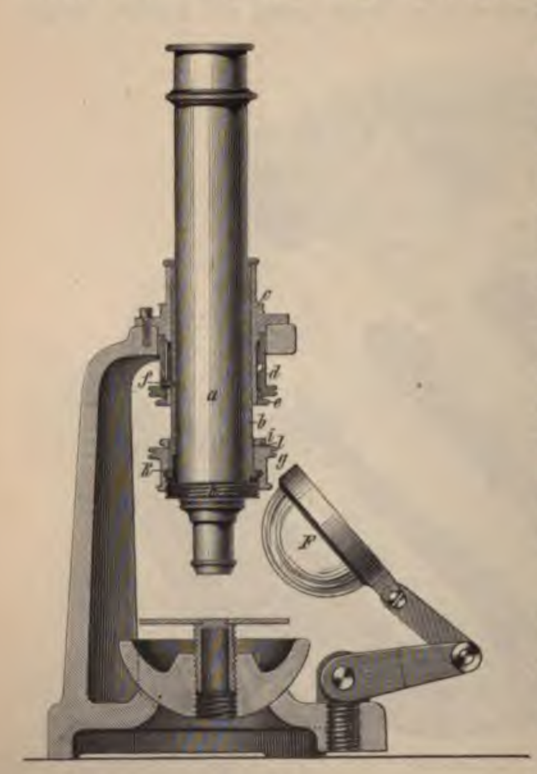


Fig. 331.

Die Einstellung des Tubus geschieht in der von der Firma Fr. Schmidt und Hänsch in Berlin S., Stallschreiberstraße 4, von welcher das Instrument zu beziehen ist, eingeführten Art und zwar so, dass auf den feststehenden Rand c der Führungshülse eine photographische Camera aufgeschraubt werden kann, ohne die Einstellung unmöglich zu machen oder auch nur zu erschweren.

Zur groben Einstellung dient die mit geripptem Rand versehene, zwischen c und e drehbare Hülse d, in welcher auf der Innenseite ein

Schraubengang eingearbeitet ist. In letzteren greift der Kopf f einer im Tubus befestigten Schraube ein, welcher gleichzeitig in einem vertikalen Schlitz der feststehenden Hülse c geführt wird, so dass er sich beim Drehen von a aufwärts oder abwärts verschiebt und somit auch der Tubus.

Die Feinstellung geschieht in ganz ähnlicher Weise durch die zwischen dem vorspringenden Rande der Hülse a und dem aufgeschraubten Ringe i drehbaren Mutter g, welche in das Gewinde h am Rande des Tubus eingreift. Die Geradführung wird hierbei durch den in einem vertikalen Schlitz von a gleitenden Schraubenkopf k bewirkt.

Bei einer neueren von Schmidt und Hänsch ausgeführten Construktion wird die Beleuchtung nicht schief, sondern senkrecht durch eine unter 45° gegen die Axe des Tubus geneigten durchsichtigen Spiegelglasplatte bewirkt. Als Lichtquelle dient dabei eine von der gleichen Firma zu beziehende Zirkonlampe (verbessertes Drummond'sches Licht).



Fig. 332.

Ein einfaches, ebenfalls von Martens angegebenes und von derselben Firma zu beziehendes Mikroskop zur Untersuchung grösserer Stücke ist in Fig. 332 dargestellt. Das Stativ ist bei diesem mit zwei Kugelgelenken versehen, so dass der Tubus sehr vielseitig beweglich wird.

Eine Fortsetzung dieser Arbeiten von A. Martens bilden diejenigen von Wedding, worüber derselbe im Jahre 1885 in einer Versammlung des Iron and Steel Institute in London einen Vortrag hielt, gegen dessen Schlusssätze indess von R. M. Daelen (1885) Bedenken geltend gemacht wurden. Es soll hier auf diese noch nicht näher aufgeklärten und allzuweit in das technische Gebiet hinüberspielenden Untersuchungen nicht näher eingegangen werden*).

*) Siehe auch H. Schild, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure. 1887, 109, und Wedding, Verhandl. d. Vereins z. Beförd. des Gewerbfleißes. 1886, 293, und Elektrotechnische Zeitschrift VII, 1888, pag. 172.

18. Gemischte amorphe Körper.

a) Entglasung von Gemengen.

Im vorigen Jahrhundert hat zum erstenmale Réaumur auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass Glas, wenn es längere Zeit hindurch in einer Verpackung von Asche oder Sand in gleichförmigem Glühen erhalten wird, sich in eine porzellanartige feinstrahlig krystallinische Masse*) verwandelt. Diese Masse besitzt einen wesentlich größeren Grad von Härte als das amorphe Glas, erweicht nicht wie dieses und zeigt bei Temperaturveränderungen nicht die raschen Aenderungen der Dichte, welche bewirken, dass amorphes Glas bei raschem Erhitzen oder Abkühlen, namentlich wenn dies nicht gleichmäßig geschieht, zerspringt.

Theilweise Entglasung hatte man jedenfalls sehr häufig bei der Glasfabrikation beobachtet und ich erwähne nur einige Beispiele, die Leydolt (1852) beschreibt.

»Ein Glas, von grünlichblauer Farbe aus England, welches ich durch Prof. Schrötter erhielt, zeigt in der Mitte eine Menge Büschel von weißen nadelartigen Krystallen, die sich theilweise zu $1\frac{1}{2}$ Linien großen Kugeln vereinigen. Aehnliche Krystallbildungen führt D. C. Splittgerber (1849) in seiner Abhandlung über Entglasung an.

»Ein anderer Glasfluß von rother und grüner Farbe zeigt eine große Menge kleiner vierseitiger Prismen, welche theils einzeln, meist aber zu Büscheln verwachsen sind.

»Diese Prismen sind durchsichtig, der Farbe nach von der umschließenden Glasmasse nicht verschieden, und nur durch die verschiedene Lichtbrechung im Glase wahrnehmbar. Eine ähnliche solche Krystallbildung fand Dr. H. Reinsch im Tafelglase**).

»Eine Schlacke von Eisenerz ist glasartig, von einer bouteillengrünen Farbe, in ganz dünnen Platten durchsichtig, von der Form und Größe eines Hühnereies. In dem mittleren und unteren Theile findet man einzelne ganz regelmäßig gebildete Hexaeder von weißer Farbe, perlmutterartig glänzend, in der grünen Glasmasse eingewachsen. Gegen den oberen Theil aber finden sich solche Hexaeder, einzelne Stücke und verschiedene Verbindungen von denselben so häufig, dass auch hier die eigentliche Glasmasse fast gänzlich verdrängt und die Farbe dieses Theiles schmutzig-lichtgrün wird. . . . . Setzt man diese Schlacken der

---

*) Heute Réaumur'sches Porzellan genannt. Siehe auch Dumas und Pelouze, Compt. rend. **60**, 1855, 1321.

**) Jahrb. f. prakt. Pharmacie. Bd. V. Heft 3. S. 146.

Einwirkung von Flusssäure aus, so erscheinen die Krystalle auch mit ihren Seitenflächen, weil die glasartige Masse sich leichter auflöst, als diese Krystalle. Auch bei diesen Schlacken sind uns die Verhältnisse der Entstehung vollkommen bekannt; auch hier erstarrte die im feurigen Fluss befindliche Masse langsam und die Atome der Krystalle wurden aus der noch teigartigen Masse ausgeschieden. . . . .«

Hendry erhitzte mikroskopische Deckgläschen auf einer Unterlage von Glimmer mit dem Löthrohr sehr stark und fand dann bei nachheriger mikroskopischer Untersuchung, dass sie krystallinische Struktur angenommen hatten.

Douglas Herman und Frank Rutley (1888) glühten Stücke von verschiedenen Gläsern in einer Umhüllung von Sand mehrere Tage in einem Glasofen. Nach dem Erkalten fand sich, dass überall von der Oberfläche aus halbkugelige Sphärolithe in das Innere hineingewachsen waren, wie sich dies erwarten liess.

Watt und später Bischof haben gezeigt, dass aus geschmolzenem Basalt (von Bowley in Staffordshire) je nach der Schnelligkeit der Abkühlung eine schwarze vollkommen glasige Masse oder ein Glas mit eingeschlossenen krystallinischen Kugeln oder eine ganz krystallinische Masse erhalten werden kann.

Herrn Laspeyres verdanke ich ein Reagenzglas, welches schon beim Kochen von Schwefelsäure an einzelnen Punkten entglast war.

Nicht selten hat man auch Gelegenheit bei Lampencylindern u. dergl. der Erhitzung ausgesetzten Gläsern die Entglasung in ganz unerwünschter und unbeabsichtigter Weise zu beobachten.

Die Frage, welche hinsichtlich der Entglasungsvorgänge das größte Interesse erregte und deren Lösung manche Diskussionen veranlasste, ist nun die: Ist die Zusammensetzung des Entglasungsproduktes dieselbe wie die der Grundmasse oder ist sie von dieser verschieden? Manche, welche sich mit diesem Problem beschäftigten, hielten die letztere Annahme schon a priori für unrichtig, weil ja beim Krystallinischwerden des Glases die einzelnen Theilchen desselben überhaupt keine Möglichkeit hätten sich von einander zu trennen, dass jedes an der Stelle, wo es sich vorher befand, auch nachher bleiben müsse, woraus mit Nothwendigkeit folge, dass das Entglasungsprodukt aus Mischkrystallen bestehen müsse, in welchem sich die Gemengtheile genau in demselben Mengenverhältnis vorfinden, wie in Lösung*). Andere glaubten in den Krystallen, soweit sie bestimmbar waren, bekannte chemische Verbindungen zu erkennen und hielten die Entglasung deshalb einfach für ein Auskrystallisiren dieser Verbindungen aus einer Lösung. Wiener

*) Vergl. G. Brügelmann, Chem. Centralblatt. 1882, Nr. 33.

(1872) fand in den Krystallen bei der Analysirung weniger Kieselsäure als im amorphen Glas. Henrivaux (1872) konnte dies nicht bestätigen. Ebenso konnten Fournet (1861) und Peligot (1875) keinen Unterschied finden. Auch Gröger (1881), welcher das Entglasungsprodukt eines entglasten Flaschenglases analysirte, kam zu dem Resultate, dass trotz der größeren Härte und der geringeren Dichte (1,574 gegen 1,581 bei 15°) die Zusammensetzung dieselbe ist, wie die des amorphen Glases, was freilich nichts für die Identität beweist, da sich die Krystalle des Entglasungsproduktes nicht isoliren und von etwa zwischengelagerter fremder Substanz trennen lassen.

Peligot (1874) fand bei besonderer Gelegenheit, als ein Ofen einer Glashütte außer Betrieb gesetzt und das flüssige Glas abgelassen wurde, dass sich auf dem Boden des Tiegels 2—3 cm lange Krystalle abgeschieden hatten, welche mehr Magnesium und weniger Natrium als die amorphe Glasmasse enthielten.

Nach mikroskopischen Untersuchungen von Schott (1875) ist das gewöhnliche Entglasungsprodukt Calciummonosilikat. Zu gleichem Resultat kam auch Gröger durch Behandlung der Masse mit Salzsäure, wodurch von dem entglasten Theil 15mal mehr gelöst wurde, als von der Grundmasse. Hiernach wäre also die Entglasung des gewöhnlichen Glases, wie auch nach seiner complicirten, variablen Zusammensetzung zu erwarten, nicht ein eigentlicher Erstarrungsvorgang, bei welchem die gesammte Masse von den wachsenden Krystallen aufgezehrt werden müsste, sondern die Krystallisation einer stark übersättigten Lösung. (Gröger vergleicht dasselbe mit dem Auskrystallisiren von Silber aus einer Bleisilberlegirung.)

Schott (1875) macht indess darauf aufmerksam, dass man wohl unterscheiden müsse zwischen sogenannten »rauhem« Glase, in welchem sich nur vereinzelte Krystalle ausgeschieden haben und dem eigentlichen Entglasungsprodukt, dem Réaumur'schen Porzellan. Nur die ersteren Krystalle sind als Calciumsilikat aufzufassen und die Glasmasse selbst als Lösung desselben in Natriumsilikat. Die Kieselsäure kann dabei vertreten werden durch Borsäure, das Calcium durch eine ganze Reihe anderer Körper (*K*, *Na*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Al*, *Pb*, *Zn*, *Tl*, *Fe*, *Cu*, *Mn*, *Cr*, *Ur*). Will man die Entglasung erschweren, so muss mehr Natriumsilikat, d. h. mehr Lösungsmittel zugesetzt werden.

Auch überschüssige Thonerde kann das »Rauhwerden« des Glases veranlassen, und zwar erscheint sie in Form hexagonaler Krystalle, während überschüssiger Kalk die Bildung rhombischer Krystalle veranlasst*).

*) Nach einer späteren Mittheilung von O. Schott (1887) enthält Glas, welches sich zum Glasblasen eignet, stets einen Zusatz von Thonerde, welcher das Mattwerden vor der Lampe verhindert.

Stark mit Kalk versetztes Natriumborat erstarrte amorph, wenn man es ruhig im Tiegel erkalten ließ, beim Umrühren dagegen wurde es rauh, zeigte also ganz die Eigenschaften einer übersättigten Lösung.

Später hat Schott seine Untersuchungen in dieser Richtung fortgesetzt und das Resultat war die Gründung des glastechnischen Laboratoriums in Jena, dessen bereits auf S. 5 gedacht wurde.

Bei Gläsern, deren Zusammensetzung von der gewöhnlichen abweicht, hat namentlich Ebell (1874, 1876 und 1877) den Nachweis geführt, dass das Entglasen nur als Auskrystallisiren leicht krystallisirbarer Substanzen aus der zähen Lösung im Gemenge der übrigen aufzufassen ist. Die untersuchten Gläser wurden dadurch erhalten, dass in dem gewöhnlichen Glase im geschmolzenen Zustande verschiedene Oxyde, wie Kieselerde, Kalk, Baryt etc., Schwefelmetalle und Salze, wie Natriumsulfat, Calciumphosphat und Kryolith in großer Menge aufgelöst und dann die Schmelze entweder rasch oder langsam abgekühlt wurde. Im ersten Falle erstarrte sie als amorphes Glas, im andern Falle dagegen krystallisirte der in großer Menge eingebrachte Körper aus, entweder in Form deutlich erkennbarer Krystalle oder als äußerst feiner Niederschlag.

Eingehende Untersuchungen über Entglasung hat ferner G. Wunder (1870) ausgeführt. Derselbe löste verschiedene Oxyde und andere Verbindungen in geschmolzenem Borax oder Phosphorsalz auf der Oese eines Platindrahts vor dem Löthrohr. Erfolgte die Abkühlung einer solchen Perle rasch, so erstarrte sie, falls nicht allzuviel Substanz darin aufgelöst war, in der Regel amorph. Erwärmte man nun aber die amorphe Masse wieder bis zum Erweichen, so erfolgte, wenn genügend Substanz zugesetzt war, Bildung von Krystallen, die zuweilen so große Dimensionen annahmen, dass sie die Hälfte der Perle ausfüllten (z. B. borsaures Kali in Borax). Am besten gelang die Krystallbildung, wenn die zunächst völlig glasig erstarrte Perle in die Nähe einer Bunsenschen Flamme gebracht wurde, so dass sie erweichte und diese Temperatur constant beibehielt. Durch sogenanntes »Flattern« mit dem Löthrohr wurde die Perle in Folge einer gleichmäßigen, fein krystallinischen Ausscheidung trübe.

Er zeigt, dass so z. B. sehr leicht Dolomit und Kalkspath an den in der Boraxperle erhaltenen Krystallen unterschieden werden können, dass also die Methode in manchen Fällen die gewöhnlichen analytischen Methoden ausgezeichnet unterstützen könne. Einige der von Wunder beobachteten Formen sind in den Figuren 333—336 (S. 778) dargestellt. Fig. 333 und 334 zeigen kohlensaures Natron in Borax- respektive Phosphorsalzperle. Fig. 335 und 336 borsaure Magnesia. Außer diesen untersuchte Wunder noch Baryt-, Kalk- und Strontiansalze, Thon- und Zirkonerde, Beryllerde, Wolframsäure und die Oxyde der Ceritmetalle. Bezüglich



Fig. 333.

Fig. 334.

Fig. 335.

Fig. 336.

nicht gleichförmig aufgelöst wird, sondern dass theils nur einzelne Stellen angegriffen werden, und dadurch Zeichnungen im Glase entstehen, wie man sie bei den Achaten zu sehen gewohnt ist; ferner, dass bei sehr vorsichtiger Anwendung der lösenden Säure deutliche Krystalle sichtbar werden, die man früher nicht wahrnehmen konnte. Zu meinen Untersuchungen bediente ich mich des gewöhnlichen Flusssäureapparates, nämlich eines Bleigefäßes mit gut schließendem Deckel; in demselben befindet sich eine horizontale durchlöcherte Platte, durch deren Oeffnungen sich die Dämpfe in dem oberen Raum ansammeln können. Das Glas wird entweder unmittelbar auf diese Scheidewand, oder, wenn man flüssige Säure anwenden will, am besten in ein eigenes, aus einem Bleibleche gebildetes Gefäß mit Wasser gelegt. In den unteren Raum giebt man etwas fein gepulverten Flussspath mit Schwefelsäure und erwärmt das Ganze. . . . .«

Von den verschiedenen Beispielen, die Leydolt giebt, sei nur folgendes erwähnt:

»Ein starkes weißes, ganz reines Spiegelglas von bläulicher Farbe im Querbruche wurde der dampfförmigen Flusssäure durch einige Zeit ausgesetzt. Nachdem die Glasplatte von dem dadurch gebildeten weißen Ueberzuge gereinigt war, zeigten sich eine Menge Krystalle, welche weniger auflöslich, als die übrige Masse, als hervorragende Punkte erschienen. . . . . Durch ihre glänzende Oberfläche und ihre ausgezeichnete Durchsichtigkeit lassen sie sich leicht von der umgebenden rauhen, angegriffenen Glasmasse unterscheiden. . . . .

»Bemerkenswerth ist, dass man diese Krystalle leicht im reflektirten Lichte sehen und auch beim Befühlen mit den Fingern wahrnehmen kann, während man sie im durchgelassenen Lichte unter dem Mikroskope oft gar nicht sieht, was von der großen Aehnlichkeit beider Substanzen wenigstens in ihren optischen Verhältnissen zeigt.

»Aus diesen Untersuchungen folgt also, dass jedes Glas aus einer amorphen Masse besteht, in welche eine größere oder geringere Menge von Krystallen eingewachsen ist, dass also nicht nur die Dichte und chemische Zusammensetzung, sondern auch die mehr oder weniger gleichförmige Vertheilung der Krystalle und die krystallinische Bildung desselben überhaupt einen großen Einfluss auf die Beschaffenheit und das optische Verhalten des Glases hat.«

Neuerdings glaubte W. Thomson (nicht Sir W. Th.) (1885) diese Beobachtungen von Leydolt bestätigen zu können, doch beruhen wahrscheinlich alle diese Beobachtungen auf Täuschung, insofern beim Aetzen Krystalle von Kieselfluornatrium oder dergleichen auf der Oberfläche des Glases sich ausbildeten, welche die Stellen, die sie bedeckten, gegen den

Zutritt der Säure schützten und so die Einätzung krystallartiger Zeichnungen veranlassten.

Merkwürdig ist allerdings, dass Leydolt die krystallinischen Figuren gerade mit verdünnter Säure erhielt.

In einer interessanten Abhandlung »Beiträge zur Kenntnis des Glasätzens« (1886) führt Reinitzer den Nachweis, dass eine Mattätzung des Glases nur dann erfolgt, wenn sich Krystalle von Kieselfluornatrium bilden können, welche als Schablonen wirken. Man findet bei mikroskopischer Untersuchung namentlich der wenig angegriffenen Randstellen des Glases dieselben bedeckt mit sechsseitigen abgestumpft-pyramidalen Erhöhungen (Fig. 337), welche diejenigen Glastheile darstellen, die durch Auflagerung einer sechsseitigen Krystalltafel des genannten Salzes gegen den Angriff der Flusssäure geschützt wurden. Die Pyramidenform der Erhöhungen erklärt sich dadurch, dass bei fortschreitender Aetzung die Krystalltafel an den Rändern weiter wächst, sich immer an das Glas anschmiegend, so dass sie sich allmählich zu einer, die Pyramide umschließenden Kappe ausbildet.

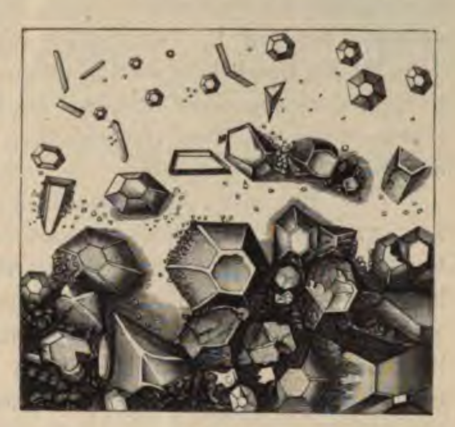


Fig. 337.

Dadurch, dass man eine so hergestellte matte Scheibe nochmals matt ätzt, wobei sich auf den Pyramiden sekundäre Pyramiden ausbilden, oder dass man sie mit reiner Flusssäure klarätzt d. h. die Pyramiden erniedrigt, können verschiedene Töne erzeugt werden. Zur Mattätzung eignet sich ein Gemisch von 30 Theilen 50procentiger Flusssäure, 17 Theilen Natriumacetat und 9 Theilen calcinirter oder 23,4 Theilen krystallisirter Soda.

Eine sehr eingehende Untersuchung der Entglasungsprodukte von Schlacken hat J. H. L. Vogt (1884) ausgeführt. Ich entnehme derselben folgende Stellen (p. 293 u. ff.).

»Bis jetzt sind in Schlacken folgende Mineralien angetroffen:

»Augit, Enstatit, Wollastonit, Rhodonit, ein Babingtonit ähnlicher, asymmetrischer Pyroxen, ein hexagonales Kalksilikat, Glimmer, Olivin mit Fayalit, Tephroit, Monticellit ähnliche, kalkreiche Olivine, zinkoxydreicher Fayalit, Willemit, Melilith, Gehlenit, ein tetragonales, thonerdefreies, relativ kieselsäure- und kalkreiches Mineral, Spinell (reiner MgO-Spinell, CaO-haltiger MgO-Spinell, ZnO-reicher Spinell), Magnetit, CaS,

MnS, $(Mn, Ca)S$, FeS u. s. w., Cuprit, gediegenes Kupfer und freies FeO.

»In den stark SiO_2-reichen Schlacken (Emailschlacken) erscheint ein nur in kleinen Globuliten und Krystallen auftretendes Mineral, vielleicht von der Zusammensetzung $(RO)_2$ $(SiO_2)_3$. . . .

»Schwefel in Schlacken erscheint immer als Bestandtheil regulär krystallisirender Monosulfide (CaS, MnS, FeS, isomorphe Mischungen derselben); die von H. Vogelsang in »die Krystalliten« (pag. 24—25, Tafel II—III) beschriebenen Globuliten, Longuliten, Margariten und Krystalliten in der Siegburger Schlacke bestehen aus MnS oder $(Mn, Ca)S$ und repräsentiren auf eine typische Weise den Aufbau der Monosulfide in den Schlacken. . . .

»Die Mineralien der Schlacken sind beinahe aussschließlich als Krystallskelette ausgebildet, hauptsächlich der sehr schnellen Abkühlung wegen. Durch Vergleich der Untersuchungen über Schlacken mit den Resultaten der Mineralsynthetiker geht hervor, dass die sich bildenden Mineralien im Allgemeinen nur als Skelette auftreten, wenn der Krystallisationsprozess nur einige Stunden dauert, dagegen in normal aufgebauten Krystallen, wenn der Prozess einige Tage dauert.«*)

b) Härtung amorpher Körper.

In Zusammenhang mit der Zeitdauer der inneren Umsetzung in amorphen Körpern in Folge von Temperaturänderungen steht wahrscheinlich auch die sogenannte thermische Nachwirkung (Matthiessen, 1866), d. h. die Erscheinung, dass die thermische Ausdehnung resp. Zusammenziehung solcher Körper nicht wie diejenige krystallisirter sofort erfolgt, sondern allmählich während einer mehr oder minder langen Zeit, worüber insbesondere von Pernet (1875) und Wiebe (1884, 1885) Untersuchungen ausgeführt wurden. Nach R. Weber (1883) ist diese thermische Nachwirkung wesentlich durch die chemische Zusammensetzung des Glases bedingt, derart, dass sie besonders stark hervortritt bei Gläsern, die Kali und Natron in äquivalenten Mengen enthalten, während sie bei reinem Kali- und Natronglas fast fehlt. Zu gleichem Resultate führten mich die eingehenden Untersuchungen von Abbe und Schott im glastechnischen Laboratorium in Jena.

Eine schon lange bekannte Erscheinung, bei der wohl thermische und elastische Nachwirkung**) zusammen thätig sind, ist die, dass frisch

*) Ueber die künstliche Herstellung von Mineralien und Gesteinen sehe man Fouqué und Levy, Synthèse des minéraux et des roches. Paris, Masson, 1882.

) Dass thermische und elastische Nachwirkung in gewissem Zusammenhang stehen, zeigen die Untersuchungen von Weidmann (Wied. Ann. 1886. **29, 214).

geblasene Thermometerkugeln beim Abkühlen eine innere Spannung behalten, welche nur durch längeres Erwärmen bis nahe zum Siedepunkte des Quecksilbers gehoben werden kann*).

Abgesehen von der Verschiedenheit der Krystallisations- oder Entglasungsprodukte rasch oder langsam gekühlter amorpher Körper, weist auf deren verschiedene Constitution auch die Aenderung der physikalischen Eigenschaften hin, die Möglichkeit sie zu »härten«, sowie das eigenthümliche Verhalten gehärteter Gläser beim Erwärmen, welches nur dadurch zu erklären ist, dass der in Folge der Schnelligkeit der Abkühlung zum Stillstand gekommene innere Umwandlungsprozess sich beim Wiedererwärmen fortsetzt, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht über denjenigen Grad hinaus steigt, bei welchem er rückgängig wird.

Durch rasche Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustande erlangt das Glas größere Härte und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einwirkungen, es wird zu sogenanntem »Hartglas«; zu gleicher Zeit wird nach Foussereau (1883) der elektrische Leitungswiderstand bedeutend vermindert.

Rasch gekühltes Glas besitzt ferner andere Dichte als langsam gekühltes, so dass also, wenn verschiedene Theile desselben Glaskörpers verschieden rasch gekühlt werden, innere Spannungen auftreten, die zuweilen sehr hohe, freilich nicht direkt messbare Werthe erlangen.

Nach Bauer (1875) ergab die Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines Glases vor dem Härten 2,429, nach demselben 2,460. In einem anderen Falle wuchs die Dichte von 2,438 auf 2,468.

Bei wiederholter Erhitzung von ungekühltem Glas auf 350° und Abkühlenlassen fand Provenzali allmählich abnehmende Abkühlungsgeschwindigkeiten, was sich durch Annahme chemischer Aenderungen in der Substanz erklären lässt.

Foussereau (1883) beobachtete, dass bei einem gehärteten Kalkglase z. B. nach sechsstündigem Anlassen bei 500° der Widerstand auf das 2—3fache wuchs, bei Krystallglas auf das 10—11fache, außerdem erhöhte sich auch noch nach dem Anlassen der Widerstand allmählich bis zu einem constanten Werth. Ungehärtetes Glas ändert seinen Widerstand bei gleicher Behandlung nur unwesentlich und zwar verminderte sich derselbe auf $^9/_{10}$ seines Anfangswerthes.

De Luynes und Feil (1875) beobachteten, dass sich im Hartglase häufig große Luftblasen vorfinden, die sich beim Wiedererwärmen bis auf einen unsichtbaren Rest zusammenziehen.

---

*) Siehe auch Crafts, Compt. rend. **94**, 1298, 1882; Sherman, Sill. J. (3) **29**, 385, 1885, und Wiebe, Sitzb. d. Berl. Akad. **36**, 843, 1884.

Salleron (1880) sah, dass Aräometer, welche einige Tage in einer Flüssigkeit von 95° verweilt hatten, deformirt waren und wellenförmige Oberfläche erhalten hatten, gerade als ob sie weich geworden wären.

Schon seit alter Zeit bekannt sind die Glasthränen, welche dadurch entstehen, dass man einen Tropfen geschmolzenen Glases in Wasser fallen lässt. Sie ertragen einen Schlag mit dem Hammer, der gewöhnliches Glas zertrümmern würde, zersplittern dagegen beim Abbrechen des sogenannten »Halses« sofort in unzählige kleine Theilchen.

Wie große Widerstandsfähigkeit Hartglas besitzen kann, zeigen einige messende Versuche von de la Bastie (1881). Die Elasticität war etwa doppelt so groß als die des gewöhnlichen Glases und die Festigkeit 5,33 mal für rohes, 3,67 mal so groß für polirtes, gehärtetes Glas. Nach einer anderen Mittheilung (1875) wurde eine 6 mm dicke Platte von gewöhnlichem Glase geprüft und gefunden, dass sie durch ein aus 80 cm Höhe herabfallendes Gewicht von 100 g zertrümmert wurde. Eine Hartglasscheibe von 3 mm Dicke hielt dagegen den Stoß noch aus, wenn man das Gewicht aus 5,5 m Höhe herabfallen ließ. Erst bei 5,75 m Fallhöhe zersprang sie ebenfalls und zwar nach Art der Glasthränen in zahllose kleine Stückchen. Ein Streifen von gewöhnlichem Glase konnte in einer Flamme nur wenig erhitzt werden, ehe er zersprang, ein gehärteter dagegen ertrug Erhitzung bis zur Rothgluth und selbst Ablöschen in Wasser, ja sogar im nassen Zustande auf's Neue erhitzt blieb er unversehrt.

Diamant vermochte Hartglas nur bei Anwendung von Kraft zu ritzen, nicht zu schneiden.

Zur Herstellung des Hartglases taucht de la Bastie (1874) dasselbe im nahezu rothglühenden Zustande (400°) in auf 280—300° erwärmtes Oel, Fett oder Wachs ein.

Meusel verwandte zum Abkühlen eine Lösung von Glycerin, Gummi und anderen schleimigen Substanzen.

Pieper löschte das zu härtende Glas durch überhitzten Dampf ab, Macintosh setzt Glas von gewöhnlicher Temperatur einer sehr intensiven Kälte aus und F. Siemens in Dresden erzeugt Hartglas durch Pressung in gusseisernen Formen.

Das Verfahren von Friedr. Siemens (1885) hat vor den übrigen den Vorzug, dass die Abkühlung wesentlich gleichmäßiger erfolgt als bei Anwendung von Flüssigkeiten, so dass auch die inneren Spannungen erheblich vermindert werden.

Auch ganz unabsichtlicher Weise wird zuweilen Hartglas oder wenigstens Glas mit inneren Spannungen hergestellt, da solche immer dann auftreten, wenn das Glas nicht hinreichend langsam abgekühlt wird.

Jedem, der sich mit Glasblasen beschäftigt hat, ist diese Thatsache bekannt, denn gar oft kommt es vor, dass eine Verlöthung zweier Glasröhren u. dergl., nachdem man sie auf's beste gerathen und vollendet glaubte, während oder oft erst lange Zeit nach dem Abkühlen plötzlich ohne sichtbare Veranlassung durchreißt, so dass die Arbeit von Neuem begonnen werden muss.

Whitaker erwähnt, dass ein Glasrohr, welches als Manometerrohr an einem Dampfkessel gedient hatte, nach der Reinigung plötzlich von selbst sprang, während es ruhig auf dem Tische lag. Aehnliche Beobachtungen werden in Laboratorien sehr häufig gemacht. Ich selbst hatte z. B. bei einer auf Veranlassung von Prof. A. Kundt unternommenen Untersuchung (1874) über die Schallgeschwindigkeit im Wasser Gelegenheit, mehrere Röhren in dieser Weise zerspringen zu sehen. Die Röhren waren dickwandig und offenbar schlecht gekühlt. Manche sprangen bald nach der Reinigung, andere oft erst nach mehreren Stunden.

Bekannt ist, dass beim Reinigen von Glasröhren kein Eisen- oder Stahldraht verwendet werden darf.

Durch innere Spannungen erklärt sich wohl auch, dass keineswegs die Wandstärke von Glasröhren direkt dafür maßgebend ist, welchen Druck sie aushalten. Mendelejew (1874) fand z. B., dass eine gewisse Wandstärke die vortheilhafteste ist, dass sowohl bei größerer wie geringerer Stärke die Röhren leichter platzen. Röhren von 3—4 mm Wandstärke und 12,5—11,4 mm äußerem Durchmesser konnten z. B. höchstens einen Druck von 100—140 Atmosphären aushalten; betrug die Wandstärke indess nur 1,3 bis 1,9 mm, so konnten sie einen Druck von 140—200 Atmosphären ertragen. Sind Luftblasen im Glase, so wird die Widerstandsfähigkeit bedeutend kleiner und die entstehenden Risse gehen dann immer durch die Luftblasen.

Bereits Vogel (1859) zeigte, dass man Glasthränen in Flusssäure gänzlich auflösen kann, ohne dass sie zum Explodiren kommen. Interessante und eingehende Versuche hierüber hat ferner de Luynes (1874) angestellt, indem er durch Aetzung, Abschleifen oder Abbrechen einzelne Theile beseitigte und dabei durch Einkitten in Gyps verhinderte, dass die Bruchstücke ihre gegenseitige Lage verließen. Es zeigte sich, dass man die lange Spitze des Tropfens abbrechen oder abätzen kann, ohne dass Zerspringen eintritt, und dass man ebenso auch den dicken Theil des Tropfens abätzen kann ohne Gefahr, ja dass man selbst die ganze Oberfläche anätzen kann. Sind in letzterem Falle die äußeren Schichten weggeätzt, so ist die Spannung verschwunden und selbst das Abbrechen vom »Halse« bewirkt keine Zertrümmerung mehr.

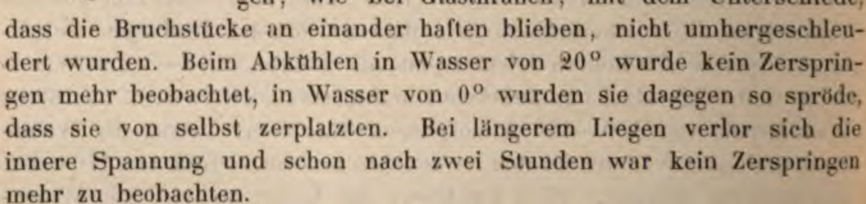
de Luynes nimmt hiernach an, dass die Spannung durch die rasch gekühlten äußeren Schichten, welche im Halse zusammenhängen, ver-

ursacht wird, indem diese das Bestreben haben sich auszudehnen. Wird eine in Gyps eingebettete Glasthräne an einer beliebigen Stelle aa (Fig. 338) durchgesägt, so tritt, wie aus der Figur zu ersehen, das Zerspringen derart ein, dass die beiden Bruchflächen die Form nach außen gerichteter Kegel annehmen und entsprechend auch alle Bruchflächen im Innern.



Fig. 338.

Nach Barus und Strouhal (1886) vermögen die Glasthränen noch zu explodiren, wenn nur eine Schicht von 0,03 mm abgeätzt wird, doch bleiben die Splitter, welche die Form von Kegeln mit nach innen gerichteter Spitze haben, in einigem Zusammenhang. Wird eine Schicht von 0,5 mm Dicke abgeätzt, so zeigen sich nur noch Spuren einer Neigung zur Explosion.



Marangoni (1879) stellte analog den »Glasthränen« auch »Colophoniumthränen« her, indem er geschmolzenes, bereits zähflüssig gewordenes Colophonium in Wasser von 5° eintropfen ließ. Beim Abbrechen des Halses zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie bei Glasthränen, mit dem Unterschiede, dass die Bruchstücke an einander haften blieben, nicht umhergeschleudert wurden. Beim Abkühlen in Wasser von 20° wurde kein Zerspringen mehr beobachtet, in Wasser von 0° wurden sie dagegen so spröde, dass sie von selbst zerplatzten. Bei längerem Liegen verlor sich die innere Spannung und schon nach zwei Stunden war kein Zerspringen mehr zu beobachten.

Bartoli (1885) findet, dass viele Harze, wie Asphalt, Benzoë, Guajac, Sandarac, Dammar, Mastix von Chios, Copal, Olibanum, Perubalsam, Tolubalsam, Copaiva, Colophonium, Kiefernharz, Cypressenharz, Taccamahacca, Elemi, Laudanum, Aloë, Storax, Burgunderpech etc. bei raschem Abkühlen zunächst weich bleiben, während sie bei langsamem Erstarren völlig hart und spröde werden.

Da das Vorhandensein von Spannungen in durchsichtigen Körpern durch Aenderung des Brechungsexponenten sich kundgiebt, so zeigen rasch gekühlte Gläser, wie in den Lehrbüchern der Physik eingehend beschrieben, immer mehr oder minder regelmäßige Polarisationserscheinungen, die von der äußeren Form des Körpers und von der Art der Abkühlung abhängig sind. Es lässt sich durch diese Polarisationserscheinungen nach Splitgerber (1850) nachweisen, dass auch rings um eingeschlossene Körper, welche anderen Ausdehnungscoefficienten besitzen, Spannung stattfindet, ja selbst um Luftblasen, die sich in der Glasmasse vorfinden. In letzterem Falle ist wohl die Differenz des Wärmeleitungs-

Dufour (1869) beobachtete, dass das Zerspringen mit einer schwachen Wärmeentwicklung verbunden ist. Aehnliches fand auch Provenzali (1883) beim Zerspringen einer zu rasch gekühlten Glasröhre. Möglicherweise beruht die Wärmeerzeugung nicht allein auf Vernichtung von kinetischer Energie, sondern auch von chemischer Energie, indem während des Spannungszustandes gehemmte Prozesse sich vollziehen können, wenn die Spannung aufhört.

19. Umwandlung von Gemengen.

Bereits bei Besprechung der Mischkrystalle hätte ein Punkt näher erörtert werden sollen, der geeignet sein könnte, Einiges zur Aufklärung ihrer Natur beizutragen, dessen Erledigung indess bis an diese Stelle verschoben wurde, um gleichzeitig auch die durch Erstarren gemengter Schmelzflüsse entstehenden Mischkrystalle in den Kreis der Betrachtung ziehen zu können, nämlich die Frage, wie verhält sich ein Krystall einer umwandlungsfähigen Substanz, wenn ihm irgend ein fremder Stoff beigemischt ist; ist, wie man wohl erwarten kann, die Umwandlungsgeschwindigkeit verringert und welche Aenderung erleidet die Temperatur der Umwandlung? Bis jetzt fehlen allgemeinere Resultate und ich gebe deshalb nur eine Zusammenstellung der beobachteten Thatsachen.

1) Bromsilber und Jodsilber, aus dem Schmelzfluss krystallisirend, geben Mischkrystalle, aber nur in beschränktem Maße, d. h. es entstehen zweierlei Mischungen, solche, die vorwiegend Jodsilber und solche, die mehr Bromsilber enthalten. Die ersteren sind noch wie Jodsilber gelb gefärbt, haben aber die Umwandlungsfähigkeit verloren. Untersucht man einen Krystall, welcher auf der einen Seite aus reinem Jodsilber besteht, auf der anderen in stetig zunehmendem Maße Bromsilber beigemengt enthält, so hält die Umwandlung völlig ein, sobald sie bis zur Mischzone vorgedrungen ist, was sich schon zuvor durch rasche Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit ankündigt. (Siehe S. 753.)

Rodwell (1877) bestimmte die Temperatur, bei welcher sich Gemische von Chlor-, Brom- und Jodsilber beim Erwärmen zusammenzogen und fand das interessante Resultat, dass die Temperatur für die Mischkrystalle etwa 20° tiefer liegt, als für die reinen Jodsilberkrystalle. Die Umwandlungstemperatur von Mischkrystallen liegt somit tiefer als die der reinen Krystalle, obschon die Umwandlung durch Beimischung erschwert wird.

Nach späteren Messungen von Rodwell (1881) ist die Umwandlungstemperatur von reinem Jodsilber, d. h. der Punkt der größten Dichte, = 142°. Bei einer Legirung von Blei- und Silberjodid ($PbJ_2 AgJ$)

beginnt die Contraktion bei einer 18° tiefer liegenden Temperatur und hört 6,5° früher auf, als bei reinem Jodsilber.

Bellati und Romanese (1882) untersuchten die Lage der Umwandlungstemperatur bei verschiedenen Mischungen von Jodsilber mit anderen Jodiden durch Bestimmung der spezifischen Wärme. Hierbei ergaben sich die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher sich die Umwandlung vollzog

bei AgJ	zu	142°—156,5°
- $Cu_2J_2 + 12\,AgJ$	-	95°—228°
- - $+ 4\,AgJ$	-	180°—282°
- - $+ 3\,AgJ$	-	194°—280°
- - $+ 2\,AgJ$	-	221°—298°
- - $+ 1\,AgJ$	-	256°—324°
- $PbJ_2 + AgJ$	-	118°—144°.

Man sieht, dass die Umwandlungstemperatur der Mischung mit Bleijodid erniedrigt erscheint, die mit Kupferjodid erscheinen dagegen erhöht. Die letzteren Mischungen verhielten sich auch in anderer Hinsicht anormal. So war namentlich deren Umwandlungswärme größer, als die des reinen Jodsilbers, woraus zu schließen ist, dass nicht eine mechanische Mischung, sondern eine chemische Verbindung vorhanden war. Die thermische Ausdehnung der Gemische unterhalb der Transformation stimmt ebenfalls nicht mit der für ein mechanisches Gemenge von Cu_2J_2 und $n\,AgJ$ berechneten, wohl aber mit derjenigen, die erhalten wird, wenn man die Körper als mechanische Gemenge von Cu_2J_2AgJ und $(n-1)\,AgJ$ betrachtet.

2) Kali- und Natronsalpeter. — Aus gemischten Lösungen von Kali- und Natronsalpeter, die nur wenig des letzteren enthalten, scheiden sich dreistrahlige, rhomboedrische Wachsthumsformen aus, welche sich noch sehr leicht und klar umwandeln, so dass sie sich geradezu als Demonstrationspräparate eignen. Da bei der Umwandlung keine Trübung durch ausgeschiedenen Natronsalpeter zu bemerken ist, könnte man annehmen, dass auch der Natronsalpeter eine noch unbekannte, der des Kalisalpeters entsprechende rhombische Modifikation besitze. Enthält die Lösung viel Natronsalpeter, so wandeln sich die Krystalle nicht mehr von selbst um, sondern werden nur ganz allmählich von den später entstehenden rhombischen Krystallen aufgezehrt, indem sie sich auflösen, sobald diese nahe heranwachsen.

Werden Lösungen von Kali- und Natronsalpeter in Contact gebracht, so sind die in der Mischzone gebildeten $NaNO_3$-Krystalle kleiner als die übrigen, und häufig setzen sich an dieselben regelmäßige dreistrahlige Wachsthumsformen an, welche vorwiegend aus KNO_3 bestehen. (O. L. 1885.)

3) Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat. — Wurde $AmNO_3$ geschmolzen und nach dem Erstarren heiss gesättigte KNO_3-Lösung herumgegossen, alsdann wieder erwärmt und abgekühlt, so bildeten sich in der ringförmigen Mischzone dreistrahlige Rhomboeder, welche allmählich von den von beiden Seiten anschießenden, durch Umwandlung entstandenen rhombischen Krystallen aufgezehrt wurden. Die Grenze zwischen diesen vorwiegend Salpeter enthaltenden Mischkrystallen und den rhombischen Skeletten des $AmNO_3$ bleibt lange flüssig, es findet kein Ansetzen statt, ja es können sich sogar die bereits gebildeten $AmNO_3$-reichen Krystalle wieder theilweise auflösen, während die vorzugsweise KNO_3 enthaltenden fortwachsen.

In der Mischzone in Berührung befindlicher Lösungen bilden sich sehr flache, trübe, dreistrahlige rhomboedrische Skelette, welche nicht umwandlungsfähig sind und erst nach und nach von den später auskrystallisirenden rhombischen Krystallen aufgezehrt werden. Eine Mischung von Salpeterlösung mit wenig $AmNO_3$ ist ein zur Demonstration der Umwandlungsvorgänge sehr geeignetes Object, da die Krystalle scharf begrenzt und isolirt sind und sich ziemlich langsam umwandeln. (O. L. 1885.)

4) Natronsalpeter und Silbernitrat. Die Entstehung von Mischkrystallen, welche am einen Ende aus Natronsalz, am andern aus Silbersalz und dazwischen aus stetig fortschreitender Mischung beider Salze bestehen, wurde bereits auf Seite 465 besprochen. In der dort beigefügten bildlichen Darstellung (Fig. 233) stellt der Krystall in der linken oberen Ecke einen solchen dar, welcher gerade in Umwandlung begriffen ist. Man sieht die Trübung in der Richtung des Pfeils gegen das natronreiche Ende fortschreiten, indess immer langsamer, bis schließlich die Umwandlung ganz zum Stillstand kommt. Die Beimischung des Natriumsalzes erschwert also die Umwandlung. (O. L. 1877 und 1885.)

5) Chlorsaures Silber und chlorsaures Natrium oder Kalium. Es genüge auf die bereits auf Seite 466 beschriebenen Erscheinungen hinzuweisen, welche zeigen, dass die Umwandlung des Mischkrystalls wesentlich erschwert ist.

6) Chinondihydroparadicarbonsäureester und Succinylobernsteinsäureester. Durch etwas Colophonium verdickter Schmelzfluss des C.-E. wurde neben reinen Schmelzfluss des anderen Esters gebracht. Durch Diffusion und absichtliche Mengung stellte sich zwischen beiden eine Zone her, in welcher beide Substanzen enthalten waren. Es erstarrte zuerst der S.-E. (weil nicht mit Colophonium gemengt) und die sich bildenden Krystalle wuchsen bis in die Contaktzone hinein und durch diese hindurch. Dabei zeigte sich, wie zu erwarten, zunehmende Neigung zur Bildung von Krystallskeletten. Jenseits einer bestimmten Grenze schieden sich die weissen labilen Krystalle des C.-E. allein aus,

in noch größerer Entfernung grüne sphärolitische Bildungen, welche die erst bei niedriger Temperatur zur Ausscheidung gelangende grüne labile Modifikation darstellten. Wurde wieder etwas erwärmt, so erschienen auch die rhombischen stabilen Krystalle und bei stärkerem Erwärmen wuchsen sie rasch weiter, die beiden labilen Formen gänzlich zerstörend. Bemerkenswerth war nun das Verhalten derselben an der Contaktzone. Die asymmetrischen Krystalle des S.-E., welche in diese hineingewachsen waren, wurden bis auf bestimmte Strecken ebenfalls aufgezehrt, mussten also hier Mischkrystalle sein, ganz ähnlich den aus Anilin erhaltenen, während das nicht aufgezehrte Ende aus anscheinend reiner Substanz bestand. Dass indess auch noch dieses bis zu einer gewissen Tiefe Mischung war, folgte daraus, dass beim Erhitzen bis zum Schmelzen die rhombischen Krystalle noch um ein beträchtliches Stück vorrückten.

Wurde ein Krystall des Succinylobernsteinsäureesters in eine heiß gesättigte Lösung der anderen Substanz (C.-E.) in Anilin eingesetzt und die Temperatur noch etwas gesteigert, so erfolgte zuerst schwache Auflösung, somit Bildung eines S.-E. enthaltenden Hofes, dann aber entsprechend der fortschreitenden Abkühlung Wachsthum und zwar war alle neu sich ansetzende Substanz grün gefärbt, um so mehr, je mehr sich der Krystall vergrößerte und somit den nur C.-E. enthaltenden Schichten der Lösung näherte.

Es resultirte demnach ein Schichtkrystall mit weißem Kern und grüner Rinde, indess keine einfache Ueberwachsung mit deutlicher Trennungsfläche, sondern eine allmählich zunehmende Mischung.

Ringsum neben dem Krystall erschienen isolirte grüne Krystalle, in etwas größerer Entfernung weiße labile Krystalle des reinen C.-E., ganz am Ende des Präparats die rhombischen Krystalle des letzteren.

Die weißen verwandelten sich bald in grüne symmetrische und diese wurden dann von den heranwachsenden rhombischen aufgezehrt, so dass letztere allmählich bis in die Nähe des Schichtkrystalls vordrangen. Nun wurde das Wachsthum immer langsamer und schließlich so geringfügig, dass es sich der Beobachtung völlig entzog. Als das Präparat nach Verlauf eines halben Tages wieder untersucht wurde, waren dennoch einige rhombische Krystalle bis dicht an die grüne Rinde des Schichtkrystalls vorgedrungen, dieselben vor sich auflösend, andere hatten sich gewissermaßen eingebohrt, der weiße Kern war aber intact geblieben. (O. L. 1885.)

7) Ammoniumhaloidsalze. Chlorammonium (und ebenso Bromammonium) krystallisirt aus heiss gesättigter erkaltender Lösung in den allgemein bekannten reichgegliederten, regulären, zierlichen Skeletten, deren Flächen und Kanten durchaus gerundet sind; das Jodammonium

dagegen in scharfkantigen, gleichfalls regulären Würfeln, welche s
an die Krystallisation des Chlornatriums und Chlorkaliums erinnern.

Um darüber Klarheit zu erlangen, ob diese Formen trotzdem ein-
ander entsprechen oder etwa Dimorphie des Salmiaks vorliege, unter-
suchte ich die Krystallisation von Lösungen, welche zwei oder alle dr
Stoffe zugleich enthielten. Läge nämlich nur Verschiedenheit des Krystal-
habitus vor, so müssten durch Bildung von Mischkrystallen allmählich
Uebergänge zu erhalten sein; beruht dagegen die Erscheinung auf Ver
schiedenheit der Molekularconstitution, so müssen sich die Gegensät
erhalten. Das Resultat war, dass hier ein sehr eigenthümlicher Fall vo
Dimorphie vorliegt, indem anzunehmen ist, dass alle drei Körper in j
zwei Modifikationen krystallisiren und zwar beide regulär, beide i
Würfeln (oder Combination mit Oktaedern), nur insofern unterschieden
als die der niedrigen Temperatur entsprechende Modifikation in salmiak
ähnlichen Skeletten erscheint, die der höheren entsprechende in schar
kantigen vollkommenen Krystallen, ähnlich wie Chlorkalium. Befinde
sich beide Modifikationen gleichzeitig in der Lösung, so werden allmählic
die scharfkantigen Krystalle von den skelettartig krystallisirten aufgezehr

Am schönsten lässt sich diese Erscheinung beobachten bei Lösun
gen, welche alle drei Substanzen zugleich enthalten. Ist die Lösun
noch heiß, so scheiden sich zunächst Würfel aus, welche bei einige



Fig. 339.

maßen raschem Wachsthum in bekannter Weise
Gestalt einer vierblättrigen Blume verzerrt ersche
nen, bei sehr raschem Wachsthum sogar ebenfal
ziemlich reichgegliederte trigonale Skelette bild
können. Bald erscheinen nun bei fortschreitend
Abkühlung neben diesen feingegliederte salmiakäh
liche Skelette (Fig. 339 *a*), welche schon aus einig
Entfernung Anätzung der Oberfläche hervorrufen u
sobald sie einen Krystall erster Art wirklich erreich
sofort in denselben hineinwachsen und ihn aufzehr
(Fig. 339 *b*). Bei Lösungen, welche nur Brom- und Jodammonium e
halten, findet in der Regel nur Aufzehren auf einige Entfernung, d.
unter Vermittlung des Lösungsmittels statt, bei solchen, die aus Chl
und Jodammonium bestehen, geht das Aufzehren sehr langsam von st
ten, und gewöhnlich erscheinen statt der scharfkantigen Würfel Com
nationen mit dem Oktaeder, vollständige Oktaeder und oktaedrisc
Wachsthumsformen.

Aus reinen, d. h. ungemischten Lösungen konnte ich immer n
eine Modifikation erhalten; somit ist anzunehmen, dass durch Beimischu
die Umwandlungsfähigkeit geändert wird, so dass sich die labile Mo
fikation, durch die fremde Beimischung gegen innere Umlagerung g

rasch in die stabile verwandelt, sondern beständig ist. Erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird sie ebenso labil, wie die in anderer Weise dargestellte Verbindung. Vermuthlich sind die so erhaltenen dauerhaften Blättchen der labilen Modifikation Mischkrystalle mit einem unbekannten Stoffe, welcher durch das Umkrystallisiren allmählich entfernt wird. Es würde dies der allgemeinen Regel entsprechen, dass Mischkrystalle sich schwerer umwandeln, als solche der reinen Substanz.

11) Dreifachchromsaures Ammonium. — Wyrouboff (1881) fand, dass dieses Salz aus concentrirter heißer Salpetersäure rhombisch krystallisirt; aus Salpetersäure von geringem Gehalt und bei Zusatz von etwas Kaliumsalz wurden dagegen hexagonale Krystalle erhalten.

12) Rubidiumtrichromat. — Krystallisirt nach Wyrouboff (1881) ebenfalls in zwei Modifikationen, rhombisch und hexagonal. Die rhombische herrscht in salpetersäurehaltigen Lösungen vor.

13) Feldspath. — Förstner (1884) machte die Beobachtung, dass bei manchen Feldspäthen durch Temperaturerhöhung eine Umwandlung der asymmetrischen in die monosymmetrische Modifikation hervorgebracht wird. Eine nähere Untersuchung führte zu folgendem Resultat:

»Mit der Annäherung des Mikroklin-Albit an die Zusammensetzung des Natron-Orthoklases, beziehungsweise mit zunehmendem Kaligehalt, nehmen die Temperaturen ab, bei welchen die Krystalle in den monosymmetrischen Zustand übergehen, d. h. es wächst mit derselben die Labilität ihrer molekularen Gleichgewichtslage.

»Nach P. Groth*) sind die hier in Betracht kommenden Feldspäthe als isomorphe Mischungen von Kali- und Natronfeldspath aufzufassen und diese selbst als dimorph, und zwar derart, dass für die kalireichen Mischungen die monosymmetrische Modifikation die stabile ist, für die natronreichen die asymmetrische. Enthält also ein Feldspath nur untergeordnet Kalisilikat, so ist zu erwarten, dass die monosymmetrische Modifikation nur schwer zu erhalten sein wird; herrscht dagegen Natronsilikat vor und ist das System monosymmetrisch, so darf man erwarten, dass sie sehr leicht sich in die asymmetrische überführen lasse.« In der That fand dies Förstner durch seine Versuche bestätigt, so dass damit die Auffassung von Groth eine sehr wesentliche Stütze erhalten hat.

Weiterhin machte Förstner bei Platten von Plagioklasen folgende Beobachtungen:

»Bei der Abkühlung nach einer Erwärmung bis auf ca. 300° kehrten die optischen Axen wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück. Wenn die Platten jedoch bis zur Weißgluth erhitzt und sodann in Wasser plötzlich abgekühlt waren, zeigten sie in den meisten Fällen constante

*) Tab. Uebersicht der Mineralien. 1874, p. 106.

Veränderungen in der Größe (vielleicht auch sehr geringe in der Lage) des Axenwinkels und zwar gleichmäßig für die ganze Platte. Dabei blieben die großen Axenwinkel der optisch überhaupt schwer veränderlichen Oligoklas-ähnlichen Plagioklase unverändert, der des kalkreichsten Mikroklin-Albits wurde jenen ähnlich, d. h. größer, der meistens kleinere der dem Orthoklas ähnlichen Mikroklin-Albite blieb unverändert, und der noch kleinere der Orthoklase wurde ebenfalls größer, d. h. dem der letzteren ähnlich. . . .

»Sämmtliche Platten, welche im polarisirten Lichte eine ausgezeichnete Zwillingsstreifung der 0,003 bis 0,15 mm feinen Lamellen aufwiesen, zeigten schon bei 50° des Thermometers Veränderungen, welche sich im gewöhnlichen Lichte als blasenähnliche Erscheinungen, bei gekreuzten Nicols aber als optische Störungen wahrnehmen ließen. Dieselben bekundeten sich in plötzlich eintretender totaler oder partieller Verdunklung der bis dahin hell gestreiften Platte. Das Bild der letzteren, welches nun schnell verschiedene Phasen durchlief, erschien wie von schwarzen, sich zusammenballenden und wieder theilenden Wolken durchzogen. Diese Bewegung hörte bei ca. 87° wirklicher Temperatur auf, das Gesichtsfeld wurde klar, und man konnte nun unregelmäßige feine Sprünge in der Platte wahrnehmen. Gleichzeitig konnte man bei 45-facher Vergrößerung ein sehr schnelles Verschwinden der feinen Lamellen unter Bildung breiterer Streifen von abnehmender Auslöschungsschiefe wahrnehmen, worauf die Platten nach wenigen Sekunden einheitliche und monosymmetrische Auslöschung annahmen.« (Einzelne feine Streifen erhielten sich indess und verschwanden erst bei höherer Temperatur. Erhitzung über 230° brachte bleibende Veränderungen hervor.)

Höchst merkwürdig sind die bei einer völlig homogenen Natron-Orthoklasplatte (Fig. 340) gemachten Beobachtungen.

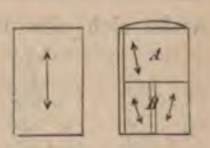


Fig. 340. Fig. 341.

»Bei einer stufenweisen Erwärmung auf Temperaturen von 100°, 115°, 175°, 230° und jedesmaligem langsamen Erkalten zeigte die Platte sich bei der auf jede Operation folgenden Prüfung mit 300-facher Vergrößerung unverändert. Das gleiche Resultat ergab sich nach einer wiederholten Erhitzung auf dieselben Temperaturen mit nachfolgender plötzlicher Abkühlung durch Wasser. Als nun aber die Platte in der Gebläseflamme bis auf ca. 500° erhitzt und langsam abgekühlt worden war, zeigte sie die constante Veränderung (Fig. 341)*).

»Die obere Hälfte A, scheinbar homogen links auslöschend, enthielt wenige rechts auslöschende Lamellen von 0,0006 mm Breite. Die untere

*) Der obere Rand der Platte war zu Glas geschmolzen, daher abgerundet.

Hälfte *B* bestand aus zwei großen Sammellamellen, welche in sich 0,0005 mm breite Lamellen von entgegengesetzter Auslöschungsrichtung beherbergen. Breitere Streifen verlaufen am Rande links und in der Mitte von *B*.

»Ein zufällig mit dem System gegen die Platte geführter leichter Stoß genügte, um eine neue Gleichgewichtslage zu schaffen, in welcher nur eine seitliche Lamelle aus der vorigen Phase geblieben war (Fig. 342). In der unteren Hälfte *B* waren alle Lamellen verschwunden. Diese verhielt sich homogen und entgegengesetzt auslöschend gegen die obere *A*. Die Auslöschungsschiefe betrug, in Feldern und Lamellen übereinstimmend, 2°. Die Platte wurde nun $1\frac{1}{2}$ Minuten lang im Gebläsefeuer behandelt und in Wasser abgekühlt, worauf sie eine dritte, besonders starke Veränderung aufwies (Fig. 343). Die rechte Seite zeigte zu $\frac{2}{3}$ verschieden auslöschende Felder, der Rest war lamellar. Alle Bestandtheile löschten schief, aber einseitig und zwar unter drei verschiedenen Winkeln gegen 010 aus. Dieselben betrugen für das größte Feld *B* 4° (rechts), für das zweite Feld *A* und die Lamellen bei α 7,5° (rechts) und für eine einzelne, 0,01 mm breite Lamelle γ 11° (rechts). . . . . . Nach wenigen Minuten ging die Erscheinung in eine vierte Phase über (Fig. 344), in welcher $\frac{2}{3}$ der Platte *A* sich optisch wieder monosymmetrisch verhielten, was durch wiederholte sorgfältige Einstellung erwiesen wurde. Der Rest *B* löschte ebenfalls einheitlich, aber 1,3° schief aus. Beide Theile erwiesen sich homogen.

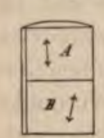


Fig. 342.

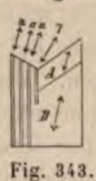


Fig. 343.



Fig. 344.

»Dieser Zustand erhielt sich bei stufenweiser Erwärmung auf 100°, 115°, 175° mit gleicher Auslöschungsschiefe für *B* (gemessen bis 1,7°), während *A* monosymmetrisch blieb. Erst nach einer Erhitzung auf 230° stellte sich eine fünfte Veränderung ein (Fig. 345). Von dieser war der orthoklastische Theil nicht berührt. An die 0,3 mm des letzteren *A* reihte sich ein 0,1 mm breiter Streifen *B* an, der bei der Orientirung des Orthoklases ebenfalls dunkel erschien, jedoch aus äußerst feinen Lamellen von wahrscheinlich geringerer Auslöschungsschiefe bestand. Rechts befand sich eine 0,1 mm breite Sammellamelle *C* mit 2,5° Auslöschungsschiefe.

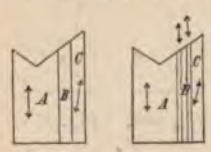


Fig. 345. Fig. 346.

»Während der Beobachtung trat eine sechste, sehr instruktive Veränderung ein (Fig. 346), deren Erscheinung mit der gewisser natürlicher Krystalle dieses Vorkommens völlig übereinstimmt. Der mittlere Streifen *B* hatte sich in breite, rechts und links auslöschende Lamellen gespalten, deren Auslöschungsschiefe übereinstimmend mit der der Sammellamelle ca. 2,5° betrug.«

14) Kaliumkupfersulfat. — Einer brieflichen Mittheilung von Herrn Herrmann in Würzburg entnehme ich die Beschreibung einer Beobachtung über auffällige Umwandlungserscheinungen bei Kaliumkupfersulfat.

»Dieses Salz wird leicht erhalten aus der gemischten Lösung von Kaliumsulfat und Kupfervitriol (Gewichtsverhältnis der Ingredienzen = Verhältnis der Molekulargewichte von K_2SO_4 und $CuSO_4 + 5$aq). Es krystallisirt in schön ausgebildeten hellblauen, meist nicht ganz durchsichtigen Krystallen. Das Krystallwasser entweicht aus dem Salze schon bei 110°. Die Substanz zerfällt hierbei zu einem fast weißen Pulver. Dieses Pulver schmilzt bei höherer Temperatur (weit unter Rothgluth) zu einem durchsichtigen smaragdgrünen Schmelzflusse (keines der beiden Ingredienzen ist bei Rothgluth schmelzbar), welcher bei richtiger Temperatur lange Zeit flüssig bleibt, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Bei der Abkühlung erstarrt der smaragdgrüne Schmelzfluss zu einem ebenso gefärbten Glase, welches indess stets Sprünge und Risse bekommt. Bei weiterer Abkühlung zeigt sich nun folgende Erscheinung. Das Glas wird an den Rändern trüb und weiß, die Ränder bauschen sich auf, es hat den Anschein, als ob plötzlich die ganze Masse lebendig würde. Nachdem die Bewegung vorüber, ist anstatt des Glases ein feines, fast farbloses Pulver ohne jeglichen Zusammenhang vorhanden.

»Dieser spontane Uebergang der Substanz aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand ist mit einer Volumvergrößerung verknüpft. Wenn dieser Volumvergrößerung ein Hindernis entgegengesetzt wird, so wird jede Hemmung bei Seite geschoben. Die dicksten Glasröhren, in welchen man die Substanz geschmolzen hat, werden zersprengt, dicke Messingröhren gebogen. Ein offener Platintiegel, mit etwa 10 g Substanz beschickt, wurde vollständig verdrückt und der Boden bauchig herausgetrieben.«

Höchst wahrscheinlich steht diese Erscheinung in Zusammenhang mit den früher beschriebenen Umwandlungserscheinungen bei Kaliumsulfat u. s. w. (Seite 171).

15) Schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron. — O. Mügge (1884) untersuchte mikroskopisch das Erstarrungsprodukt eines Gemisches von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Kalium- und Natriumsulfat. Dasselbe erwies sich zusammengesetzt aus unregelmäßig begrenzten, in einander verfilzten, hexagonalen Krystallen. Wurden dieselben erhitzt, so trat eine starke Aenderung des optischen Verhaltens ein: »Ursprünglich (bei Einschaltung eines Gypsblättchens) blaue Theile erscheinen nach dem Erhitzen gelb bis gelbgrün, nehmen aber dann sehr rasch die Farbe des Gesichtsfeldes an und behalten diese Farbe auch beim Drehen für einen Moment, sind also, da Blättchen von den

verschiedensten Lagen sich darin gleich verhalten, in der That in diesem Moment isotrop (mindestens für eine Farbe und die anderen nahezu): beim weiteren Abkühlen stellt sich rasch die ursprüngliche Farbe wieder her.«

Die Lichterscheinungen, welche man wiederholt bei der Krystallisation unreiner Lösungen von schwefelsaurem Kali beobachtet hat, weisen ebenfalls auf das Stattfinden verzögerter Umwandlungsvorgänge hin.

H. Rose (1835 und 1841) giebt eine sorgfältige Zusammenstellung der älteren Beobachtungen hierüber, welche ich wörtlich folgen lasse:

»Am häufigsten hat man das Leuchten der Krystalle beim Anschießen des schwefelsauren Kalis bemerkt, aber immer nur zufällig und wohl nie beim Umkrystallisiren von reinem schwefelsauren Kali, sondern, wie ich glaube, nach der Auflösung des Rückstandes von der Bereitung der Salpetersäure. Diese enthält fast immer anderthalb schwefelsaures Kali, welches sich als solches in Wasser auflöst, aber beim Krystallisiren, nach Phillips, in zweifach und in neutrales schwefelsaures Kali sich zersetzt und letzteres scheint dann beim Anschießen eine Lichtentwicklung zu zeigen, indem es sich in der Flüssigkeit bildet und als Krystalle aus derselben ausscheidet. . . .

»Die erste Bemerkung über das Leuchten des schwefelsauren Kalis ist (1785) von Pickel*) in Würzburg. Er sah in einem Kessel, welcher mit vitriolisirter Weinsteinlauge angefüllt und zum Krystallisiren hingestellt worden war, zur Nachtzeit oben, in der Mitte und auch am Boden des Kessels blitzähnliche Erscheinungen entstehen.

»1786 bemerkte Schönwald**) in Elbing, als er einen Theil Küchensalz und ein bis zwei Theile vitriolisirten Weinstein in Wasser aufgelöst, die Auflösung bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abgedampft und in eine Schale gegossen hatte, beim Krystallisiren des vitriolisirten Weinsteins Funken im Finstern in der Auflösung. Der krystallisirte vitriolisirte Weinstein leuchtete, wenn er mit den Nägeln der Finger gerieben wurde.

»Schiller***), welcher bei der Abdunstung der Laugen des vitriolisirten Weinsteins, aller Aufmerksamkeit ungeachtet, nie ein Leuchten bemerkt hatte, calcinirte eine Salzmischung, welche aus Weinsteinrahm, vitriolisirtem Weinstein und etwas Kochsalz bestand und ließ sie darauf heftig zusammenschmelzen. Er sah von dieser ausgegossenen Salzmasse, so wie sie sich nach und nach abkühlte, Blättchen und auch größere Stücke abspringen und jedes Abspringen war von einem Leuchten begleitet. Hierdurch aufmerksam gemacht, glaubte er nun auch von dieser

---

*) Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1787. S. 53.
**) Crell's chemische Annalen. 1786, Bd. II, S. 50.
***) Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1791. S. 54.

Salzmasse eine leuchtende Lauge zu erhalten. Er löste daher das noch warme Salz in Wasser auf, filtrirte es und setzte es zum Krystallisiren hin; jetzt sah er nun, indem sich die Krystalle bildeten, sowohl auf der Oberfläche als unter der Flüssigkeit leuchtende Blitze hinfahren und diese Erscheinung dauerte mehrere Stunden hindurch. Er bemerkte auch das nämliche Leuchten, als er zwei Tage später die Krystalle mit einem Spatel abzustoßen bemüht war.

»Die ausführlichsten Bemerkungen in der älteren Zeit über das Leuchten beim Krystallisiren des schwefelsauren Kalis hat Giobert*) (1789) mitgetheilt. Das schwefelsaure Kali, dessen er sich zu seinen Versuchen bediente, war als Nebenprodukt bei der Fällung der weißen Magnesia aus Seesalz vermittels kohlensauren Pflanzenalkalis. Als er die Mutterlauge von den Krystallen des vitriolisirten Weinsteins abgießen wollte, bemerkte er große glänzende Funken von einem blassen und bläulichen Lichte, welche verschwanden und beim Reiben der Krystalle wieder erschienen. Wenn er mit einem festen Körper über die Oberfläche der Krystalle strich, so sah er an den Spitzen derselben ununterbrochene Lichtfunken, wodurch man den Weg des reibenden Körpers deutlich bemerken konnte. Sowie die Lauge geschüttelt wurde, erschienen Funken. Beim ferneren Abdampfen der Lauge erhielt er neue Krystalle unter Lichterscheinung. Er erhielt den nämlichen Erfolg, wenn dies in Gefäßen von Kupfer, Messing, Zinn, von Steingut oder anderen irdenen Gefäßen geschah.

»Wenn er von den Krystallen des vitriolisirten Weinsteins die Auflösung abgoss und sie auf Löschpapier legte, so verschwand die phosphorescirende Eigenschaft gänzlich. In der Auflösung selbst, auch wenn sie vollkommen gesättigt war, konnte durchaus keine Phosphorescenz wahrgenommen werden. Von elektrischen Wirkungen war mittels eines Elektrometers nichts nachzuweisen. . . .

»In neuerer Zeit ist das Leuchten bei der Krystallisation des schwefelsauren Kalis von Berzelius und Wöhler (1824 und 1823) beobachtet worden. Letzterer bemerkt, dass er die Lichterscheinung bei mehreren Pfunden des Salzes beobachtet habe, welches sehr langsam aus einer erkalteten Flüssigkeit herauskrystallisirte. Das Phänomen dauerte gegen zwei Stunden. Selbst auf die Hand genommene Stücke der Krystallrinde fuhren im Dunkeln zu leuchten fort, und beim Zerreiben zeigte sich das Leuchten besonders stark. Wurde mit einem Glasstabe auf der unter der Flüssigkeit sich befindenden Krystallrinde hin- und hergefahren, so wurden die ganzen Striche leuchtend. Als dieselbe Salzmasse durch

---

*) Sur le phosphorisme du tartre vitriolé, im Journal d. phys. T. XXXVI, pag. 256.

Erhitzen der Flüssigkeit wieder aufgelöst, unter denselben Umständen wieder erkalten und krystallisiren gelassen wurde, zeigte sich die Erscheinung zum zweiten Male nicht wieder.

»Pleischel*) hat das Leuchten beim doppeltschwefelsauren Kali wahrgenommen, Herrmann bei einer schwefelsauren Kobaltoxydauflösung, welche mit Kali vermischt und der Krystallisation bei einer Kälte von —12° unterworfen worden war, beim Abgießen der Lauge von den Krystallen.«

H. Rose selbst konnte das Leuchten ganz regelmäßig beobachten, wenn er ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron krystallisiren ließ, aber nie bei Lösungen von reinem schwefelsauren Kali. Er schreibt darüber:

»Gleiche Atomgewichte beider Salze, also ungefähr 11 Theile schwefelsaures Kali und 9 Theile schwefelsaures Natron, geben ein leicht schmelzbares Gemenge. Die im Platintiegel geschmolzene Masse ist glasartig; beim Erkalten bekommt sie unzählige Risse und zerspringt. Dabei habe ich kein Leuchten im Dunkeln beobachten können. Nach dem Erkalten ist sie bröckelig. Man könnte sie für krystallinisch halten, aber sie ist es nicht; nur durch ein ungleiches Zusammenziehen beim Erkalten entsteht die große Menge der Sprünge, welche beim ersten Anblick für Blätterdurchgänge gehalten werden können. Die Bruchstücke haben vollständigen glasigen Bruch. Durch das Mikroskop kann man sich vollständiger überzeugen, dass die geschmolzene Masse nur glasartig, nicht krystallinisch ist.

»Wird das geschmolzene Salzgemenge mit Wasser gekocht, die gesättigte Auflösung ziemlich heiß filtrirt, und lässt man dieselbe sehr langsam erkalten, so finden im Dunkeln bei der Krystallisation dieselben Lichterscheinungen statt, wie bei der Krystallisation der glasartigen arsenigen Säure. Die Bildung von jedem Krystall ist mit einem starken Lichtfunken begleitet. Werden die erhaltenen Krystalle noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise behandelt, so bemerkt man bei der Krystallbildung nie eine Lichterscheinung. . . .

»Es scheint also, dass dies Salz sich auch im glasartigen Zustand auflöst und dass durch den Uebergang in den krystallisirten Zustand die Lichterscheinung bedingt wird. Die ausgeschiedenen Krystalle des Salzes phosphoresciren, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und reibt oder auch nur stark berührt. Das Licht, welches durchs Reiben entsteht, ist aber bedeutend schwächer, als das, welches sich bei der Krystallbildung gezeigt hat. Nach einigen Stunden zeigen aber auch die Krystalle durchs Reiben kein phosphorescirendes Licht mehr. . . .

---

*) Baumgartner's Zeitschrift für Physik. Bd. III, pag. 220.

»Lässt man die geschmolzene Masse 24 Stunden liegen vor dem Auflösen, so zeigt sich bei der Krystallisation nur bei der Bildung weniger Krystalle ein Leuchten und lässt man die Masse noch längere Zeit, einige Tage, liegen, so ist eine Lichterscheinung gar nicht zu bemerken. — Durch längeres Liegen scheint also das Salz aus dem glasartigen Zustand in den krystallinischen überzugehen. . . . . Wurde die geschmolzene Masse vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt, so behielt sie die Fähigkeit bei, auch nach mehreren Tagen nach dem Auflösen beim Krystallisiren eine Lichterscheinung zu zeigen.«

16) Chromsaures Kali und chromsaures Natron. H. Rose (1841) schreibt darüber:

»Gleiche Atomgewichte von neutralem chromsaurem Kali und wasserfreiem schwefelsaurem Natron gaben eine geschmolzene Masse, welche, etwas rasch abgekühlt, der durchs Schmelzen aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen ähnlich war. Sie war scheinbar blättrig durch die Sprünge, welche sie durchs Abkühlen erhalten hatte, und zerbröcklich. Mit Wasser gekocht fand in der filtrirten heißen Auflösung beim Erkalten die Krystallisation unter starker Lichterscheinung statt. Die Krystalle waren gelb wie die vom chromsauren Kali und hatten die Form desselben, welche bekanntlich dieselbe, wie die des schwefelsauren Kalis ist. . . .

»Wurde die geschmolzene Masse aus gleichen Atomgewichten von chromsaurem Kali und schwefelsaurem Natron sehr langsam abgekühlt, so wurde sie so bröcklich, dass sie an manchen Stellen durch gelindes Reiben pulverförmig zerfiel. Mit Wasser auf die gewöhnliche Weise zur Krystallisation gebracht, zeigte sich dann nur eine schwache Lichtentwicklung. . . .

»Das reine Doppelsalz aus chromsaurem Kali und chromsaurem Natron zeigt, auch wenn es nichts von schwefelsauren Salzen enthält, bei der Krystallisation unter denselben Bedingungen, welche bei dem entsprechenden schwefelsauren Doppelsalze beobachtet werden müssen, dieselbe starke Lichtentwicklung wie dieses.«

17) Selensaures Kali und schwefelsaures Natron. Auch diese Mischung zeigt ähnliche Erscheinungen, wie die vorigen. H. Rose berichtet hierüber:

»Es wurden gleiche Atomgewichte von selensaurem Kali und schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse gab, mit Wasser auf die oft angeführte Art behandelt, bei der Krystallisation eine starke Lichterscheinung. (Der Versuch wurde mehrere Male mit demselben Erfolg wiederholt.) Die Krystalle hatten die Form des schwefelsauren Kalis und das atomistische Verhältnis zwischen dem Natronsalz und Kalisalz ist nahe wie 1 Atom des ersteren zu 3 Atomen des letzteren.«

18) Zinnlegirungen. — Fritzsche, welcher zuerst die Dimorphie des Zinns beobachtete, fand auch, dass bei unreinem Zinn die Umwandlung wesentlich erschwert ist, so dass es in der Kälte nicht in graues übergeht. Kornzinn und Bankazinn verhalten sich wie reines Zinn. Ein Zusatz von Blei hindert übrigens die Umwandlung nicht, wie der von Erdmann beschriebene Fall der Umwandlung von Orgelpfeifen beweist, welche aus 3,7% Blei enthaltendem Zinn verfertigt waren.

Riche (1874) findet, dass zinnreiche Bronzen durch rasches Abkühlen und Anlassen an Dichte merklich zunehmen, zinnarme dagegen nicht. Vielleicht beruht dies auf der Bildung einer labilen Modifikation des Zinns, deren Umwandlung durch die Beimischung von Kupfer erschwert ist.

Lilliman macht darauf aufmerksam, dass manche Legirungen von Zinn und anderen weichen Metallen beim Anschlagen nur einen dumpfen bleiernen Ton geben, dass aber leicht ein heller Klang erhalten werden kann, wenn man diese Legirungen $^1/_2$—1 Minute lang in einem nahezu bis zum Sieden erhitzten Paraffinbad erwärmt und dann wieder abkühlt. Offenbar findet hierbei eine molekulare Umlagerung statt, wie sich auch durch eine allerdings nur geringe Aenderung der Dichte kundgiebt.

Ein bekanntes Vorlesungsexperiment ist Haldat's Glocke, welche beim Erwärmen ihren Ton verliert und beim Abkühlen wieder gewinnt.

Auch bei den bekannten leicht schmelzbaren Legirungen, wie Rose's Metall, Wood's Metall etc. hat man Umwandlungserscheinungen beobachtet.

Bereits Regnault fand, dass die spezifische Wärme leicht schmelzbarer Legirungen in der Nähe von 100° größer sei, als die mittlere spezifische Wärme der Bestandtheile. Person (1847 und 1848) kam zu demselben Resultate. So fand er, dass das Metall von d'Arcet (49,247 *Bi*, 21,210 *Sn*, 27,553 *Pb*) bei 50° eine spezifische Wärme besitzt, wie sie sich als Mittel der spezifischen Wärme der Bestandtheile ergiebt (0,037), dagegen bei 94° eine fast doppelt so große (0,069). Dabei findet nicht eine allmähliche Aenderung, wie bei Wachs u. s. w. statt, welche auf eine partielle, mit der Temperatur fortschreitende Schmelzung hinweisen würde, sondern bei 56°—58° bleibt das Thermometer stationär, ohne dass indess ein Weichwerden der Masse zu beobachten wäre. Person schloss hieraus, dass sich bei höheren Temperaturen eine chemische Verbindung zwischen den Bestandtheilen herstelle, während bei niederen Temperaturen die Legirung einfach ein mechanisches Gemenge der Bestandtheile sei. Man hätte also hier einen sonst nie beobachteten Fall, dass nämlich zwei Körper bei steigender Temperatur sich chemisch verbinden und dazu noch im festen Zustande, während bei sinkender

Temperatur ebenfalls ohne Aenderung des festen Zustandes die Verbindung wieder zerfällt.

Ermann (1827) untersuchte die Zustandsänderungen von Legirungen in der Nähe des Schmelzpunktes durch Bestimmung des Gesammtvolumens bei verschiedenen Temperaturen, und in gleicher Weise später H. Kopp (1855) und W. Spring (1875). Mit noch größerer Sorgfalt hat in neuerer Zeit E. Wiedemann (1877) diese Versuche wieder aufgenommen. Das Metall, welches in einem kleinen Glasgefäße (Stückchen eines Reagenzglases) enthalten war, wurde sammt diesem in ein Dilatometer mit langer Capillare und Verbindungshahn zu einer Luftpumpe eingebracht und dieses mit Oel gefüllt, nachdem man zuvor durch Evacuiren mit der Luftpumpe und gleichzeitig die noch in den Gefäßen und Röhren vorhandene, sowie auch die im Metall und Oel absorbirte Luft möglichst entfernt hatte. Ich gebe nachfolgend einige der erhaltenen Resultate wörtlich wieder:

»Rose'sches Metall (48,902 *Bi*, 23,553 *Sn* und 27,545 *Pb*): Von 100° an ging bei der langsamen Abkühlung der Index zunächst langsam (pro Grad um 11 mm) zurück, zwischen 95° und 90° trat dann eine starke Contraktion, entsprechend etwa 720 mm, ein, das flüssige Metall erstarrte; dieser Vorgang war nach etwa 3 bis 4 Stunden vollendet. Kühlte man dann das Metall weiter ab, so zog es sich zunächst weiter zusammen, in einem Fall regelmäßig bis 50°, wo eine schnelle Ausdehnung eintrat, in anderen Fällen nur bis 70°, und es fand dann bei dieser Temperatur und einer etwas niedrigeren eine langsame stetige Ausdehnung statt, die in einzelnen Fällen erst nach 24—36 Stunden vollendet war und 100 mm und mehr betrug. Nach vollendeter Ausdehnung zog sich das Rose'sche Metall bei weiterem Abkühlen wieder langsam und regelmäßig zusammen und zwar um etwa 10 mm pro Grad.

»Beim Wiedererwärmen traten ganz entsprechende Erscheinungen ein, zunächst dehnte sich das Metall langsam regelmäßig aus, bei einer Temperatur von etwa 78° trat eine Contraktion ein, die wieder mehrere Stunden, ja Tage währte, der dann bei weiterem Erhitzen eine regelmäßige Ausdehnung folgte. Zu beachten ist, dass die Temperatur, bei der beim Erwärmen die Contraktion eintritt, höher liegt als die, bei der beim Erkalten die Ausdehnung sich zeigt. Bei anderen Versuchen wurde das Rose'sche Metall nicht bis zum Schmelzen, sondern nur bis 85° und zwar so lange erhitzt, dass die Contraktion vollkommen vollendet war; es traten dann beim Abkühlen ganz dieselben Erscheinungen auf, wie nach dem ersten Schmelzen; in diesem Falle waren sie aber weit regelmäßiger, es trat die anomale Ausdehnung stets bei nahe der gleichen Temperatur ein. Das Endvolumen bei niedrigen Temperaturen war stets dasselbe, sowohl nach vorherigem Schmelzen als nach bloßem Erhitzen

auf 85°. Diese Resultate wurden durch eine große Zahl von Versuchen bestätigt.

»Wenn nun schon die lange Zeit, die das Rose'sche Metallgemisch braucht, um, sei es beim Erwärmen, sei es beim Abkühlen, einen Endzustand zu erreichen, deutlich zeigt, dass wir es hier nicht mit einfachen Ausdehnungserscheinungen, sondern mit molekularen Umlagerungen zu thun haben, so wird dies auch noch durch folgenden Versuch bestätigt.

»Der Apparat wurde schnell von 20° auf 88° erhitzt, der Index bewegte sich von 340 bis 907 mm und seine höchste Stellung entsprach einem Volumen, das weit größer war, als irgend eines der beim langsamen Erwärmen oder Abkühlen bei derselben Temperatur erhaltenen, dann sank aber der Index sehr schnell, in 50 Minuten um 138 mm. Kühlte man nach Vollendung der Contraktion das Rose'sche Metall schnell auf 20° ab, so trat die umgekehrte Erscheinung ein, das Metall zog sich zusammen und hatte bei 20° im ersten Moment ein weit kleineres Volumen, als es je bei langsamen Temperaturänderungen bei derselben Temperatur besessen, dann dehnte es sich schnell aus und erreichte bald sein normales Volumen.

»Die eben besprochenen Erscheinungen erklären sich unmittelbar aus der Annahme, dass das Rose'sche Metall zwei Modifikationen besitzt. Beim schnellen Erwärmen dehnt sich die bei niedrigerer Temperatur stabile, weniger dichte Modifikation (α) nahezu unverändert bis zu der Temperatur von 88° aus, indem die beim Erwärmen verstreichende Zeit nicht dazu genügt, dass die eine Modifikation sich in die andere, bei der höheren Temperatur stabile (β) umwandelt, eine Umwandlung, die dann bei constant erhaltener Temperatur freilich sehr schnell erfolgt. Beim schnellen Abkühlen findet die Modifikation β nicht Zeit, sich vollkommen in α umzulagern, die Legirung besaß daher bei 20° nahezu das Volumen, das die Modifikation β besitzen würde, wenn sie unverändert bis auf diese Temperatur abgekühlt werden könnte.

»Die Versuche zeigten außerdem, dass, wie zu erwarten, die Umwandlung von α in β um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur, von β in α, je niedriger dieselbe ist.

»Dass bei dem langsamen Abkühlen nach vorherigem Schmelzen erst bei niedrigeren Temperaturen die Umwandlung erfolgt, als wenn das Rose'sche Metall vorher nur bis etwa 85° erhitzt wurde, dürfte sich daraus erklären, dass wahrscheinlich in dem nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzten und umgewandelten Metall noch kleine Mengen der der niedrigeren Temperatur entsprechenden Modifikation α vorhanden sind, die die Umwandlung der Modifikation β einleiten; ganz analog, wie ein Krystall einer Modifikation α irgend eines Körpers die Umwandlung einer

größeren Menge einer anderen Modifikation β desselben in α hervorruft. . . . .

»Ganz analoge Resultate ergaben sich beim Lipowitz'schen Metallgemisch. Doch sind hier die Volumänderungen nicht so groß, wie beim Rose'schen und auch die bei den Umlagerungen verstreichenden Zeiten nicht so bedeutend. Meine bei dieser Legirung für die Umwandlungspunkte erhaltenen Zahlen weichen von den von Spring für die Dichteminima gefundenen beträchtlich ab, doch kann dies daran liegen, dass bei den großen von mir benutzten Massen leichter beim Schmelzen eine Scheidung in einen schwereren und einen leichteren Theil eintreten kann. Die der niedrigeren Temperatur entsprechende Modifikation besitzt überdies einen höheren Schmelzpunkt als die andere. Genaue Angaben hier mitzutheilen, erscheint kaum von Interesse.

»Anschließend an die obigen Versuche über die Volumänderungen der Rose'schen und Lipowitz'schen Legirung sind noch ihre Abkühlungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden. Sie wurden dazu in einem cylindrischen Messinggefäß von 40 mm Höhe und 25 mm Weite geschmolzen und in sie ein zur Isolation mit Papier umwickeltes Thermoelement aus Neusilber und Eisen eingetaucht, das selbst mit einem Spiegelgalvanometer verbunden war. Man ließ dann das geschmolzene Metallgemisch sich langsam abkühlen und beobachtete von Minute zu Minute die Ausschläge des Galvanometers. . . . .

»Die Zahlen zeigen deutlich, dass bei der Abkühlung nach dem Schmelzen, nicht aber nach bloßem Erhitzen eine Wärmeentwickelung auftritt, die von einer molekularen Umlagerung herrührt.

»Das Darcet'sche und das Wood'sche Metallgemisch dürften ähnliche Eigenschaften besitzen.

»Einige Versuche über die thermoelektromotorischen Kräfte des Rose'schen Metalles gegen Kupfer bei der ersten Abkühlung nach dem Schmelzen und bei der nach bloßem Erhitzen bestätigten die früher erhaltenen Resultate.«

19) Antimon und Blei. — F. de Jussieu (1879) findet, dass Antimonbleilegirungen durch rasches Abkühlen in hohem Maße gehärtet werden können, dass sie ferner nach längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht mehr homogen erstarren, sondern antimonreichere krystallinische Ausscheidungen zeigen, dass man aber den früheren Zustand wieder herstellen kann, wenn man abermals schmilzt, abkühlt und durch Einbringen eines Stückchens der ursprünglichen Substanz die Erstarrung einleitet. Er betrachtet die Erscheinung als analog den Uebersättigungserscheinungen bei Lösungen von wasserhaltigen Salzen, wobei das Antimon in diesem Falle in Parallele zu stellen wäre mit dem Krystall-

wasser der Salze. Möglicherweise handelt es sich indess auch hier um zwei Modifikationen.

20) Platin-Iridium. — Nach B. Chatelier (1886) zeigt eine Legirung von Platin mit 20% Iridium eine plötzliche Wärmeaufnahme bei Rothgluth.

21) Verschiedene Legirungen. — Matthiessen (1864) kam durch Untersuchung des elektrischen und thermischen Leitungsvermögens der Metalle zu dem Ergebnis, dass vielfach die Metalle in Legirungen in Form einer allotropen Modifikation vorhanden sein müssen. Legirungen von Blei, Zinn, Cadmium und Zink zeigen nach Matthiessen (1860 und 1863) eine elektrische Leitungsfähigkeit, welche sich als arithmetisches Mittel derjenigen der Bestandtheile berechnen lässt, in anderen Fällen zeigen sich dagegen beträchtliche Abweichungen.

C. L. Weber (1886) untersuchte gleichfalls die elektrische Leitungsfähigkeit von Legirungen und findet, dass das Schmelzen der Legirungen bereits vor dem sogenannten Schmelzpunkte beginnt und über demselben endigt.

Nach R. Hennig (1886) zeigen sich beträchtliche Inhomogenitäten bei gegossenem Messing, nämlich es zeigen immer diejenigen Theile geringere Dichte, welche nach dem Gießen zuerst erstarrt sind.

22) Eisen und Kohlenstoff. — Sehr bekannt ist das Härten des Stahls durch Glühen und Abschrecken in Wasser. Eine ältere insbesondere von Mousson vertretene Theorie der Härtung nahm an, dass in Folge der raschen Abkühlung die Oberflächenschicht zuerst erstarre, dass dann bei fortschreitender Abkühlung der Kern sich zusammen zu ziehen suche und dabei einen Zug auf die Rinde ausübe, welcher eine starke Verdichtung derselben und in Folge dessen auch bedeutende Steigerung der Härte verursache.

Diese Theorie steht vor allem wenig in Einklang mit verschiedenen Beobachtungen, aus welchen man gefolgert hat, dass das Eisen beim Erstarren sich nicht zusammenziehe, sondern ähnlich wie Wasser und Wismuth sich ausdehne.

Wrightson (1879) hing eiserne Kugeln, die in flüssiges Eisen eintauchten, an einer Federwage auf und suchte so das spezifische Gewicht des glühenden Eisens zu ermitteln. Es ergab sich, dass mit zunehmender Temperatur das Eisen von der Dichte 6,96 des kalten Metalls bis zu der Dichte des plastischen 6,5 sich continuirlich ausdehnt, dass es sich dann im Moment des Schmelzens plötzlich bis zur Dichte 6,88 contrahirt. Lässt man eine eiserne Kugel auf einer Gabel vorsichtig in flüssiges Eisen hineingleiten, so sinkt dieselbe zunächst unter, steigt dann allmählich wieder auf und erhebt sich schließlich kurz vor dem Schmelzen ein beträchtliches Stück über die Oberfläche.

Auch nach Millar (1881) ist nicht nur festes Eisen von gleicher Temperatur wie geschmolzenes, sondern selbst solches von verhältnismäßig sehr niedriger Temperatur weniger dicht als das flüssige.

Nies und Winkelmann (1881 und 1883) bestimmten, ebenso wie bei verschiedenen anderen Metallen, auch bei Eisen die Dichtedifferenz gegen die flüssige Modifikation und fanden gleichfalls das feste weniger dicht. Spätere Versuche von E. Wiedemann (1883) zeigten indess, dass das angewandte Verfahren der Schwimmprobe ungenaue Resultate giebt, die, wenigstens für Zinn, den der genauen dilatometrischen Methode gerade entgegengesetzt sind. Uebereinstimmend damit fanden Vicentini und Omodei (1887), dass *Pb*, *Cd*, *Sn*, *S*, *Na*, *K*, *Ph* und *Hg* sich sämmtlich beim Schmelzen ausdehnen, nur *Bi* contrahirt sich.

Mit Sicherheit kann deshalb nicht behauptet werden, dass festes Eisen weniger dicht ist als flüssiges. Aus diesem Grunde wohl hat man denn auch die mechanische Theorie der Härtung bis in die neueste Zeit beibehalten. Zu Gunsten derselben schien insbesondere der Umstand zu sprechen, dass die gehärteten Stahlstücke an der Oberfläche angeblich größere Dichte zeigen als im Innern, und dass demzufolge auch das spezifische Gewicht von gehärtetem Stahl im Ganzen geringer ist, als das von weichem. Auch weißes Roheisen soll nach Hausmann (1855) sein spezifisches Gewicht um 0,0108 und graues um 0,0667 vermindern, wenn es rasch im Wasser abgekühlt wird.

Bei langsamer Kühlung unter der Asche zeigte Roheisen nicht mehr strahliges, sondern körniges Gefüge und weit dunklere Farbe. Sein spezifisches Gewicht war 7,2187, während das des gewöhnlichen weißen Roheisens 7,6002 betrug. Fadiges Stabeisen, welches längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt gewesen war, zeigte eine Verminderung der Dichte um 0,1170, körniges Stabeisen um 0,0347. Eiserne Anker in Hochöfen zeigten (wohl in Folge von Sauerstoffaufnahme) nach mehrjährigem Betriebe ein vergrößertes Korn und zuweilen blättrige Struktur.

Besonders eingehend hat sich mit einschlägigen Untersuchungen in neuerer Zeit C. Fromme (1883) befasst. Das Ergebnis war, dass kohlehaltiges Eisen bei rascher Kühlung stets eine geringere Dichte annimmt als bei langsamer, bei reinem oder nur wenig Kohle enthaltendem Schmiedeeisen dagegen findet keine Dichteänderung oder höchstens schwache Abnahme oder Zunahme statt. Durch Abätzen bis zu mehr oder minder großer Tiefe wurde ferner festgestellt, wie sich die Dichte von außen nach innen bei demselben Eisenstück ändere. Das Resultat war, dass die Dichte von außen nach innen abnimmt. Diese Vertheilung der Dichte schien aber auf die Härte der Schichten ohne Einfluß zu sein, da kein merklicher Unterschied derselben (bei Prüfung mit einer Feile) erkannt werden konnte.

R. Hennig (1886) zeigt, dass die Beobachtungen von Fromme nicht hinreichend genau sind, um daraus sichere Schlüsse ziehen zu können, weshalb er denn die Versuche in modificirter Form wiederholte. Dieselben ergaben keine wesentliche Aenderung der Dichtevertheilung durch die Härtung, »insbesondere zeigen sie mit Sicherheit, dass eine Dichteabnahme in der Richtung von außen nach innen in den gehärteten Stücken nicht vorhanden war. . . .

»Die drei nothwendigen Consequenzen der mechanischen Erklärung der Härtung: 1) Vergrößerung des Volumens, also Verminderung der mittleren Dichte, 2) Abnahme der Dichte und 3) Abnahme der Härte in der Richtung von außen nach innen, sind also durch die hierüber angestellten Beobachtungen in der Mehrheit nicht bestätigt worden. Die erste dieser Folgerungen dürfte allerdings nur für sehr wenige Stahlsorten nicht zutreffen, dagegen scheint die zweite durch die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen in einzelnen Fällen entschieden widerlegt und im allgemeinen wenigstens sehr zweifelhaft gemacht zu sein; ebenso hat sich die dritte Folgerung, die Abnahme der Härte von außen nach innen, bisher nicht bestätigt. Demnach dürfte jene alte Auffassung vom Wesen der Härtung, die sich noch in vielen Lehrbüchern ausgesprochen findet, kaum mehr haltbar erscheinen, vielmehr die andere Ansicht den Vorzug verdienen, welche das maßgebende Moment des Prozesses in einer chemischen Veränderung des Stahles, nämlich in einer vermehrten Bindung von Kohlenstoff sieht. Dass eine derartige Veränderung in der That vorliegt, ist schon durch ältere Versuche von Caron bewiesen, nach welchen Hartstahl bei der Behandlung mit Säuren einen viel geringeren Kohlerückstand zeigt, als Stahl im ausgeglühten Zustande.«

J. A. Brinell (1886) macht darauf aufmerksam, dass gehärteter Stahl beim Anätzen mit Salpetersäure schwarzbraune Kohle mit braunem Strich hinterlässt, dagegen weicher blauschwarze Kohle mit grauem Strich. Erstere nennt er »Härtungskohle«, die andere »Cementkohle«. Durch Erbitzen geht die Cementkohle in Härtungskohle über und gleichzeitig verliert sich die grobkrystallinische Struktur. Beim Abkühlen werden diese Vorgänge rückgängig, wenn die Kühlung langsam erfolgt; erfolgt sie dagegen rasch, so bleiben die Aenderungen.

Barus und Strouhal (1886) nehmen an, dass die Dichteänderungen von Stahl beim Härten und Anlassen theilweise bedingt sind durch das Entstehen, beziehentlich Größer- oder Kleinerwerden kleiner Hohlräume, Spalten u. s. w. im Innern, ähnlich wie dergleichen beim Härten und Anlassen von Glas beobachtet wurde.

Sie zeigen ferner, dass glasharter Stahl sich gegen weichen in Wasser elektronegativ verhält, und dass allgemein harter Stahl gegen weichen um so mehr negativ ist, je größer die Härte. Ein ursprünglich

glasharter, dann aber auf der einen Hälfte angelassener Stab wurde von Säure namentlich in der Mitte in Folge des zwischen den beiden Hälften entstehenden galvanischen Stromes angeätzt.

Osmond (1885) löste Stahl in Kupferammoniumchlorür auf und bestimmte die dabei frei werdende Wärmemenge. Es ergab sich, dass das Ablöschen, wie auch das Kalthärten des Stahles eine gesteigerte Wärmeentwicklung bei der Auflösung bedingt und dass diese im gleichen Verhältnis wächst, wie der Gehalt an Kohlenstoff.

Nach F. Kohlrausch (1887) ist auch das Wärmeleitungsvermögen von hartem und weichem Stahl sehr verschieden und zwar ist das des weichen um beinahe 80 Procent größer, ähnlich wie auch das elektrische.

»Empfindliche Hände bemerken schon bei dem bloßen Anfassen der kalten Stäbe, dass der weiche Stahl besser leitet als der harte. Auch ein Vorlesungsversuch über die Geschwindigkeit des Abschmelzens von Wachs oder Aehnliches genügt, um die Verschiedenheit augenfällig zu machen.«

Sydney Marsden (1881) vermuthet, dass die Härtung des Stahles dadurch bedingt sei, dass bei langsamer Abkühlung, also auch ohne Druck, der im Eisen gelöste Kohlenstoff als Graphit auskrystallisire, bei rascher Abkühlung und unter Druck als Diamant; doch ist es ihm nicht gelungen, die Bildung eines Diamanten unter solchen Umständen wirklich nachzuweisen.

Bereits früher wurde das sogenannte »Krystallinischwerden« des Schmiedeeisens besprochen, welches möglicherweise auf einer Umwandlung in eine andere Modifikation beruht. Nach v. Mayrhofer (1862) soll sich dasselbe vermeiden lassen durch einen geringen Zusatz von Kohle (0,5 bis 1,8).

Wird nach H. Tomlinson (1888) die Contaktstelle eines stark deformirten Eisendrahts erhitzt, so tritt plötzlich bei Hellrothgluth eine starke elektromotorische Kraft auf. Man könnte sich dies so deuten, dass der deformirte Draht eine Umwandlung erfahren hat, die beim Glühen wieder rückgängig wird.

Wie schon auf Seite 183 erwähnt, hatte Barett beim Abkühlen eines weißglühenden Stabes von hartem Eisen bei dunkler Rothgluth plötzliche Wärmeentwicklung (Recalescenz) und Aenderung der magnetischen Eigenschaften beobachtet.

Le Chatelier und Pionchon haben die Umwandlungstemperatur des reinen Eisens zu 700° bestimmt. Osmond untersuchte nun Stäbe aus Gussstahl zwischen 800° und der Lufttemperatur mittels eines Thermoelements. Er fand:

Gusseisen mit 0,16 % Kohle wandelt sich langsamer um, als reines Eisen, und zwar tritt die Umwandlung beim Erwärmen ein bei 723°, beim Abkühlen bei 749°.

Bei Gussstahl von 0,57 % Kohlenstoff zeigt sich eine entsprechende geringe Störung der Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 756° und 690°. Dann wird der Gang wieder normal bis 675°. Hier bleibt die Temperatur für einen Moment stationär und steigt dann wieder auf 681°. Erst von nun an erfolgt die weitere Abkühlung ganz ungestört. Beim Erwärmen lassen sich die beiden Anomalien nicht getrennt unterscheiden. Ebenso verhält sich Stahl mit 1,25 % Kohlenstoff und zwar ist hier auch beim Abkühlen keine Trennung der Vorgänge möglich. Beim Erwärmen tritt die Anomalie ein zwischen 723° und 743°, beim Abkühlen bei 694°, wobei die Temperatur auf 704° steigt. Osmond schließt hieraus, dass die Umwandlungstemperatur des Eisens mit wachsendem Kohlenstoffgehalt sinkt, die Temperatur der Recalescenz dagegen steigt. Wird ein Stahlstück bei einer Temperatur, die über der Recalescenztemperatur liegt, plötzlich abgelöscht, so tritt die Recalescenz nicht ein und der Stahl erscheint gehärtet, wird er nun aber angelassen, so erfolgt die Wärmeentwicklung nach und nach und er verwandelt sich in weichen Stahl, wie beim Abschrecken unter der Recalescenztemperatur.

Nach späteren Untersuchungen von Osmond (1886) beobachtet man beim Abkühlen von Gusseisen drei Punkte, bei welchen die Temperatur stationär bleibt, nämlich den ersten bei 845° bis 839°, den zweiten bei 763° bis 749°, den dritten bei 693° bis 669°. Osmond deutet die ersten beiden Punkte als Umwandlungstemperaturen physikalisch isomerer Modifikationen, den dritten als Umwandlungstemperatur der chemischen Verbindung zwischen Eisen und Kohle. Die erstere, die Transformationstemperatur, sinkt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, die andere, die Recalescenztemperatur, steigt damit, so dass sie schließlich bei einer bestimmten Zusammensetzung des Eisens, wie sie hartem Stahl zukommt, zusammenfallen.

Nach E. F. Newall (1887) existiren ebenfalls mindestens zwei Umwandlungspunkte, insofern der Punkt des Wiedereintritts der magnetischen Eigenschaften nicht immer mit dem des Wiederaufglühens zusammenfällt. Er findet, dass die Umwandlung des Eisens durch Dunkelwerden, beziehentlich Wiederaufglühen schon beim Erhitzen eines Stahl- oder Eisendrahtes in einem Bunsen'schen Brenner zu beobachten ist. Ist beim Erwärmen kein »Dunkeln« aufgetreten, so tritt auch beim Abkühlen kein »Aufglühen« ein, es handelt sich also offenbar um Ueberhitzung und Ueberkühlung. Dem entspricht auch, dass, wenn das Aufglühen eintritt, dasselbe an einem Punkte beginnt und sich von hier aus äußerst schnell, gewissermaßen explosionsartig über die Masse verbreitet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit und damit auch die Intensität des Aufglühens ist übrigens bei verschiedenen Eisensorten je nach der chemi-

schen Zusammensetzung sehr verschieden und bei manchen lässt sich die Erscheinung überhaupt nicht wahrnehmen.

Nach Ledeboer (1888) beginnt die Abnahme der magnetischen Eigenschaften des Eisens bei 680° und ist bei 770° beendet.

Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigt nach Barett (1887) ein gewisser Manganstahl (*Fe* 84,96; *Mn* 13,75; *C* 0,85; *Si* 0,25; *P* 0,1; *S* 0,09). Wurde derselbe gelbglühend in kaltes Wasser getaucht, so wurde er nicht wie gewöhnlicher Stahl hart, sondern weich; ließ man ihn dagegen langsam abkühlen, so wurde er so hart, dass er gewöhnlichen, nicht sehr stark gehärteten Stahl ritzte. Der elektrische Widerstand harter und weicher Drähte war gleich groß und sehr bedeutend, etwa das $3^1/_2$fache von dem des Neusilbers. Der Stahl ließ sich nur wenig magnetisiren und zeigte keine Recalescenz.

W. Siemens (1888) macht die Mittheilung, dass Eisen mit beträchtlichem Mangangehalt fast unmagnetisch wird, dass aber Drehspähne von solchem Eisen sich als magnetisch erweisen, selbst wenn sie mit einem Diamantstichel abgedreht sind. Hiernach scheint es, als ob der Manganzusatz die Umwandlung der der höheren Temperatur entsprechenden Modifikation des Eisens in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile hindere, dass aber mechanische Deformation im Stande sei, den Ueberkühlungszustand aufzuheben, ähnlich wie z. B. Ritzen von gelbem Quecksilberjodid mit Sicherheit die Umwandlung in die rothe Modifikation hervorzurufen vermag.

Daubrée (1875) zeigte, wie schon früher Becquerel (1851), dass mit Eisen legirtes Platin polarmagnetische Eigenschaften wie gehärteter Stahl annehmen kann, insbesondere erwies sich eine Stange stark magnetisch, welche derart gegossen war, dass die Form die Richtung der Inklinationsnadel hatte.

G. Pisati und Saporito-Ricca (1877) bestimmten die Festigkeit des Eisens bei verschiedenen Temperaturen. Bei einem zuvor auf dunkle Rothgluth erhitzten Drahte sank die Festigkeit beim Erwärmen von 14° bis 50°, stieg dann bis 90°, sank schnell bis 120°, blieb bis 200° constant, sank langsam bis 235°, stieg dann plötzlich an und nahm wieder langsam ab, aber so, dass bei 308° die Festigkeit immer noch größer war als bei 14°. Die Dehnung nahm dabei von 14° bis 75° ab, stieg bis 100°, sank schnell bis 125°, wo sie Null ist, blieb dann so bis 225°, wuchs erst schnell, dann langsam und erreichte bei 300° wieder denselben Werth wie bei 14°. Bei dickeren Drähten ist das kleine Maximum bei 100° etwas größer, bei dünnen verschwindet es. Das Minimum bei höherer Temperatur liegt für dünne Drähte bei 265°, bei dickeren bei 215°. Aeltere Versuche von Wertheim (1844), Baudrimont (1850), Fairbairn und Séguin zeigen unter ein-

ander große Abweichungen, lassen aber die Unregelmäßigkeit ebenfalls erkennen.

Walrand (1882) erinnert an eine schon von Valton gemachte Beobachtung, dass Stahl, der auf 225°—350°, d. h. bis zum Blauwerden erhitzt wird, dadurch zerbrechlicher wird, als bei Erhitzung auf eine niedrigere oder höhere Temperatur.

Nach Tomlinson (1887) geht die innere Reibung des Eisens beim Erwärmen bis 100° auf etwa $^1/_{30}$ ihres Anfangswerthes zurück, die Elasticität dagegen bleibt nahezu unverändert.

In neuester Zeit hat auch Bauschinger (1887) eingehende Versuche über die Aenderungen der Elasticitätsgrenze des Stahls durch Erwärmen u. s. w. ausgeführt, wobei er unter Elasticitätsgrenze diejenige Grenzbelastung versteht, für welche die Proportionalität mit der Formänderung aufhört.

In wieweit diese Erscheinungen durch Umwandlungsphänomene, durch die zusammengesetzte Natur des Eisens u. s. w. verursacht sind, lässt sich aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht erkennen, weshalb ich mich darauf beschränke, dieselben einfach zu registriren.

Hinsichtlich des Einflusses verschiedenartiger Beimischungen auf die Eigenschaften des Eisens sehe man E. F. Dürre, Die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten, XXVI. Liefg., pag. 151 u. ff., Jeans, Iron and Steel Manufacture und ähnliche Werke.

23) Erglühen von Mineralien. — Auf eine innere Umlagerung scheint auch das bei manchen anorganischen Stoffen, insbesondere Mineralien beobachtete plötzliche Erglühen beim Erhitzen hinzuweisen, z. B. bei Gadolinit, Samarskit, Uranotantal, Orthit, Allanit, Titansäure, Chromoxyd, Zirkonerde, Tantalsäure, den Säuren des Niob und mehreren antimonsauren Salzen, hydratischem Eisenoxyd u. s. w. Vor der Feuererscheinung sind dieselben in Säuren leicht löslich oder dadurch zersetzbar, nach dem Erglühen nur noch schwierig. Auch das spezifische Gewicht erweist sich geändert.

Dass beim Erglühen des Gadolinits Wärme frei wird, bewies H. Rose (1858) in der Weise, dass er den Gadolinit in einem thermometerartigen Glasrohr erhitzte, dessen Capillarröhre gebogen war und unter Wasser endigte. Aus diesem Ende traten beim Erwärmen in regelmäßiger Folge langsam Luftblasen aus, sobald aber das Erglühen erfolgte, wurde der Luftaustritt plötzlich sehr lebhaft. In anderen Fällen gelang es ihm auf diese Weise nicht, eine Wärmeentbindung nachzuweisen. Bei phosphorsaurer Magnesia (erhalten durch Erhitzen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia) wird nach O. Popp (1870) das Erglühen durch jede Beimengung von Kieselsäure, Kalksalzen u. s. w. gehemmt.

20. Aenderung der Löslichkeit durch Druck.

a) Aenderung des Sättigungspunktes.

Wir haben bereits früher gesehen, dass die Umwandlungstemperatur von Jodsilber durch Druck eine erhebliche Erniedrigung erleidet. Dass diese Erscheinung vereinzelt dastehe, ist nicht zu erwarten, sie ist muthmaßlich eine ganz allgemeine. Es wurde ferner nachgewiesen, dass die Umwandlungstemperatur im trockenen Zustande identisch ist mit der Temperatur, bei welcher die Umwandlung unter Vermittlung eines Lösungsmittels stattfindet; somit folgt, dass auch die Umwandlung im feuchten Zustande ebenso durch den Druck beeinflusst werden muss, wie die im trockenen.

Dies ist thatsächlich nachgewiesen worden in der bereits früher auf S. 110 citirten Arbeit von Th. Reicher. Er comprimirte einen Brei aus Schwefel und einem Gemisch von 10 Volumen Terpentinöl und 1 Volumen Schwefelkohlenstoff in einem Dilatometer bis zu Drucken von vier Atmosphären. Dabei zeigte sich eine regelmäßige Erhöhung der Umwandlungstemperatur pro Atmosphäre von 0,05°.

W. Spring und van t'Hoff setzten Kupfercalcium-Acetat in einer der auf Seite 107 beschriebenen, im Prinzip ähnlichen, aber heizbaren Presse einem starken Drucke bei 50° aus.

Dasselbe verhielt sich ganz wie ein flüssiger Brei und drang zu den Fugen des Apparates heraus. Auch bei 40°, also 35° unter der Umwandlungstemperatur, wurde noch ein ähnliches Ergebnis, wenn auch nicht mehr gleich auffällig, erhalten. Der eiserne Cylinder hatte sich mit einem dicken Kupferhäutchen überzogen, was sich nur durch Verflüssigung der Masse erklärt, auch war die Masse zum großen Theil grün geworden mit vereinzelten weißen Punkten, ähnlich wie beim Erwärmen über die Umwandlungstemperatur.

Bei 16° konnte, wenigstens bei kurz dauernder Compression in der Presse, Fig. 73 auf S. 107, keine deutliche Veränderung erhalten werden, selbst wenn der Druck 6000 Atmosphären betrug. Ließ man die Substanz indess längere Zeit unter diesem Druck, so sank der Kolben sehr langsam herunter, etwa so, dass man annehmen konnte, dass in 110 Stunden die Umwandlung beendet sei. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist also wesentlich von der Temperatur abhängig.

Nach einer Mittheilung von Lan (1882) wird in England schon seit längerer Zeit (nach Withworth) harter Stahl dadurch hergestellt, dass man den noch flüssigen Stahl einem starken Drucke aussetzt und unter diesem Drucke erkalten lässt. Es findet sich dann, dass die Menge des

verbundenen Kohlenstoffes im Verhältnis zum freien größer ist, als bei dem nicht comprimirten. Der Druck bringt somit die gleiche Wirkung hervor, wie rasche Abkühlung.

Nach Clémendot (1882) ist übrigens zur Härtung durch Druck nicht nöthig, dass der Stahl geschmolzen werde. Wird einfach Stahl bis zur Rothgluth erwärmt und während der Abkühlung einem starken Drucke, 10 bis 30 kg pro qmm, ausgesetzt, so zeigt derselbe nach dem Erkalten ein weit feineres Korn und viel größere Härte, wie bei Abkühlung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck. Vor dem auf gewöhnliche Weise gehärteten Stahl hat solcher durch Druck gehärtete (nach Poillon 1884) den Vorzug, dass er sich feilen und bohren lässt und die Härtung eine gleichmäßigere ist. Die magnetische Coercitivkraft ist dagegen geringer.

Nach Spezia (1886) ist ein Druck von 500 Atmosphären ohne Einfluss auf die Bildung von Anhydrid und Gyps, deren Umwandlungstemperatur unter Vermittlung von gesättigter Kochsalzlösung nach Hoppe-Seyler und G. Rose bei 120°—130° liegt. Vermuthlich dürfte ein solcher Einfluss in der Nähe der Umwandlungstemperatur und bei Anwendung größerer Drucke doch zu beobachten sein, falls die Umsetzung mit einer merklichen Volumänderung verbunden ist.

W. Fairbairn (1854) hat Druckkräfte bis zu 5000 Atmosphären auf Thon und andere Substanzen einwirken lassen und gefunden, dass dieselben Härte und Dichte von Gesteinen annehmen.

Möglicherweise handelt es sich hierbei ebenfalls um Umwandlungen unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, vielleicht auch nur um einfache Schweißung. Insofern chemische Umsetzungen stets mit Lösungsvorgängen verknüpft sind, wird sich vermuthlich auch eine Einwirkung des Druckes auf die Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen beobachten lassen. So macht Sorby in der citirten Abhandlung darauf aufmerksam, dass sich Kalkspath mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu Malachit, schwefelsauren Kalk und CO_2 umsetzt, wobei eine Volumenabnahme von ca. 8% des zersetzten Kalkspathes stattfindet. Der Druck muss daher die Zersetzung beschleunigen. Dieselbe betrug in der That bei 90 Atmosphären 17% mehr als ohne Druck. Bei der Zersetzung von Witherit durch eine Eisenchlorürlösung findet eine Volumenzunahme statt, und unter einem Druck von 80 Atmosphären betrug dementsprechend die Umsetzung 21,7% weniger als ohne Druck.

Die Aenderung der Umwandlungstemperatur einer unter Vermittlung eines Lösungsmittels sich umwandelnden Substanz kann nach dem, was früher über das »Aufzehren« bemerkt wurde, nur begründet sein in einer Aenderung der Sättigungspunkte der beiden Modifikationen. Es ist hiernach zu erwarten, dass nicht nur in diesem Falle, sondern ganz

allgemein der Sättigungspunkt einer Lösung sich durch Druck ändern werde. Die Erfahrung bestätigt dies.

Bereits W. Fairbairn (1847) hat Versuche gemacht, um zu sehen, ob die Krystallisation der Salze, namentlich des Kochsalzes, Salmiaks u. a. durch starken Druck befördert werde. Selbst bei 100 Atmosphären Druck fand er indess die Löslichkeit dieser Salze unverändert. Hieraus zog er den Schluss, dass auf dem Grunde des Meeres trotz des ungeheuren Drucks dennoch keine Salzabscheidung stattfindet.

Ebenso sollte nach Favre (1862) der Druck ohne wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit sein, und das Gleichgewicht zwischen einem festen Salz und seiner Lösung würde nur in der Weise gestört, dass im ersten Moment eine allmählich sich wieder verlierende Erwärmung der Masse erzeugt würde.

K. Miller (1862) fand dagegen bereits eine deutliche Aenderung der Löslichkeit durch Druck. Der Druck wurde durch elektrolytisch erzeugtes Knallgas hergestellt. »Chlornatrium verhielt sich in Lösung so, als ob es unter 15° als Hydrat gelöst wäre. Bei einem Druck von 20 Atmosphären scheint die Umwandlung erst bei 20° stattzufinden.

»Bei 0° wird die Löslichkeit von Na_2SO_4 durch Druck vermehrt, bei 15° vermindert. Aehnliches scheint auch bei schwefelsaurem Kali der Fall zu sein. Bei Gyps verhält sich die Löslichkeit bei einer Atmosphäre zu der bei 20 Atmosphären, wie 10:11. Vorläufig darf man aus meinen Versuchen wohl nur das eine schließen, dass mit zunehmender Tiefe der Salzgehalt des Meeres zunimmt.«*)

Weitere Versuche hierüber sind von Sorby (1863) ausgeführt worden, im Wesentlichen nach derselben Methode, deren sich Bunsen zur Bestimmung der Schmelzpunktsänderungen durch Druck bedient hatte. Die Gefäße wurden bei niedriger Temperatur gefüllt, geschlossen und dann in ein warmes Zimmer gebracht. In Folge der Differenz der thermischen Ausdehnungen von Flüssigkeit und Hülle stellte sich in denselben ein constanter Druck von 60—100 Atmosphären her. Zum Vergleich wurde eine zweite Röhre ohne Druck daneben gestellt. Es fand sich bei NH_4Cl Abnahme der Löslichkeit mit dem Druck, entsprechend der Dilatation beim Auflösen in Wasser (1,045% bei 164 Atmosphären), dagegen bei den unter Contraktion sich lösenden Salzen $NaCl$ (0,176% bei 49,5 Atmosphären, 0,431% bei 121 Atmosphären), $CuSO_4$, K_2SO_4, Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid Zunahme der Löslichkeit.

Von Braun (1886) wurde neuerdings mit Hülfe des Mousson'schen Apparates bei Alaun, Natriumsulfat, Chlornatrium und Chlorammonium die Uebereinstimmung der Größe der Aenderung der Sättigungstempe-

*) Vergl. Fremy, Compt. rend. 6, 616.

ratur mit der nach der mechanischen Wärmetheorie berechneten geprüft und bestätigt gefunden.

Ich selbst habe früher ebenfalls nach einer der Bunsen'schen nachgebildeten Methode (wie in Zeitschr. f. Instr. 1884, pag. 376 angedeutet ist) die Aenderung der Löslichkeit durch Druck mikroskopisch zu prüfen gesucht, da man hierbei mit sehr kleinen Substanzmengen auskommt und ziemlich hohe Drucke anwenden kann. Jene Methode hat sich indess nicht bewährt und so bediente ich mich denn bei späteren Versuchen der bekannten Pumpe von Cailletet, wie sie von Ducretet & Co. zur

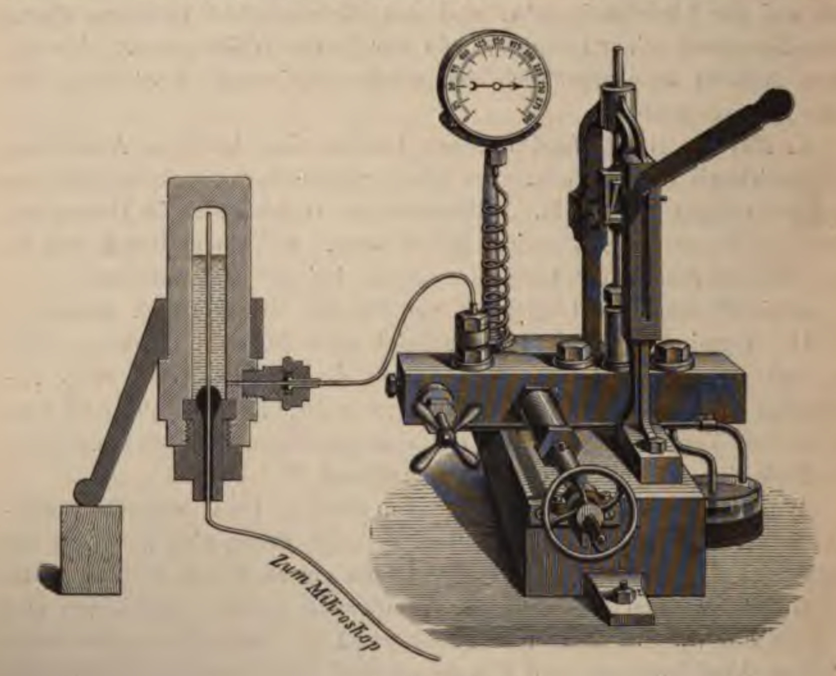


Fig. 347.

Demonstration der Verflüssigung der Gase und des kritischen Punktes geliefert wird (Fig. 347). Man füllt dieselbe mit reinem (insbesondere staubfreiem) Glycerin und verbindet sie unter Zwischenfügung eines kleinen Windkessels (umgekehrt aufgestellter Apparat von Cailletet) durch ein etwa 2 m langes kupfernes Capillarrohr mit dem 10 cm langen gläsernen, am Ende zugeschmolzenen Capillarrohr, in welchem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Das in Form eines U gebogene kupferne Capillarrohr federt hinreichend, um das Ende innerhalb der nöthigen Grenzen ohne merklichen Widerstand auf dem Objekttisch verschieben zu können. Dasselbe zu einer spiraligen Feder zu winden, ist nicht vortheilhaft, da es sich dann bei Verstärkung des Drucks kräftig

aufzurollen strebt und so leicht eine Verschiebung des zu beobachtenden Endes herbeiführt. Letzteres wird auf einen Objektträger aufgelegt, am Rande mit etwas Siegellack befestigt und nun mit einem Tropfen stark lichtbrechender Flüssigkeit, z. B. Canadabalsam und schließlich mit einem Deckgläschen bedeckt*).

Die Vorgänge im Innern des Hohlraumes lassen sich dann fast ebenso gut beobachten, als wenn das Röhrchen nicht cylindrisch, sondern platt wäre, insbesondere, wenn der Brechungsexponent der Flüssigkeit dem des Glases nahe gleichkommt.

Für spezielle Zwecke, z. B. bei Versuchen in höherer messbarer Temperatur, wird man sich freilich damit nicht begnügen dürfen, sondern wird das Röhrchen in ein größeres Flüssigkeitsbad einsenken müssen, dessen Temperatur gemessen werden kann.

Am besten dürfte sich die in Fig. 96, pag. 152, dargestellte Vorrichtung eignen**).

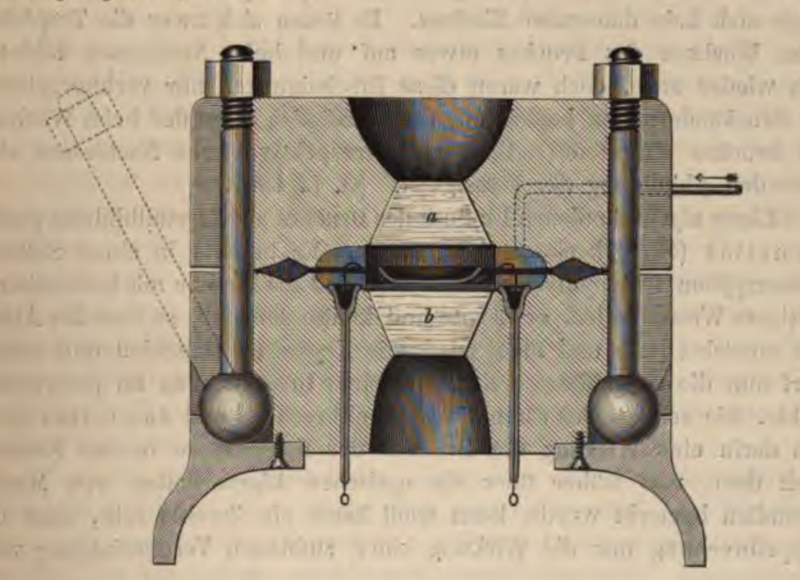


Fig. 348.

*) Ein Stückchen gleichdickes Capillarrohr in einiger Entfernung davon dient dem Deckgläschen als Stütze, so dass es dem Objektträger parallel bleibt.

**) Um die Krystallisationserscheinungen bequemer als in einer Capillarröhre beobachten zu können, ersuchte ich (1886) die Firma Ducretet & Co. in Paris, den Apparat Fig. 348, bestehend aus zwei verschraubbaren Stahlstücken mit dicken Glasfenstern a b, herzustellen, in welchem außerdem zwei in Quecksilbernäpfe endigende Elektroden zum Einziehen eines als Heizvorrichtung dienenden dünnen Platindrahtes (oder auch Elektroden zur Beobachtung elektrischer Entladungen in stark verdichteten

Bei der Beobachtung wurde ein möglichst isolirter Krystall in die Mitte des Gesichtsfeldes zwischen bestimmte Theilstriche des Mikrometers eingestellt. Die beiden Substanzen, mit welchen ich vorläufig allein experimentirte, Triphenylmethan und Brenzcatechin in Alkohol, zeigten bei Zunahme des Druckes ein Wachsen der Krystalle, bei Abnahme theilweise Auflösung, wie nicht allein durch die, freilich nur wenig beträchtliche Aenderung der Dimensionen, sondern auch durch die Abrundung der Kanten und Corrosion der Flächen deutlich zu erkennen war. Die Aenderung tritt natürlich nicht sofort nach Aenderung des Druckes ein, da die hierdurch bedingten Temperaturänderungen im entgegengesetzten Sinne wirken und selbst wenn die Temperatur sich ausgeglichen hat, ziemlich erhebliche Zeit nöthig ist, bis sich die Ueber- respektive Untersättigung der Lösung durch Diffusion ausgeglichen hat.

Wurde die gleiche Beobachtung bei Tröpfchenniederschlägen gemacht, wozu ebenfalls das Präparat mit Triphenylmethan ausreichte, so zeigte sich kein dauernder Einfluss. Es lösten sich zwar die Tröpfchen beim Wachsen des Druckes etwas auf und beim Nachlassen bildeten sich wieder neue, doch waren diese Erscheinungen nur vorübergehend, die Druckänderungen begleitend, somit lediglich Folge der beim Wachsen des Druckes eintretenden Erwärmung respektive beim Nachlassen eintretenden Abkühlung der Flüssigkeit. (O. L. 1887.)

Einen eigenthümlichen Einfluss des Druckes auf Krystallbildung glaubt Jannettaz (1879) beobachtet zu haben. Er brachte in einen Selterswassersyphon feingepulverten Kalialaun, ließ die Flasche mit kohlensäurehaltigem Wasser füllen, erwärmte und kühlte dann ab, so dass der Alaun sich zunächst löste und dann wieder in Krystallen ausschied und unterwarf nun die so gebildeten Krystalle einer Untersuchung im polarisirten Lichte. Sie zeigten sich sämmtlich doppeltbrechend und Jannettaz sieht nun darin eine Wirkung des Druckes der Kohlensäure in der Flasche. Nach dem, was früher über die optischen Eigenschaften von Mischkrystallen bemerkt wurde, kann wohl kaum ein Zweifel sein, dass die Doppelbrechung nur die Wirkung einer zufälligen Verunreinigung war.

Gasen) eingesetzt werden sollten. Wie es scheint, ist die Fabrikation auf Schwierigkeiten gestoßen, da ich den Apparat nicht erhalten habe.

Für direkte Beobachtung construirte neuerdings Cailletet (Comptes rendus 1888, **106**, 333) einen ähnlichen Apparat. Die Erwärmung erfolgt ebenfalls durch zwei in den Stahlkörper eingeführte Elektroden, und ein dickes Glasfenster gestattet die Vorgänge unter Beihülfe eines unter 45° gestellten Spiegels zu beobachten. Die Elektroden werden entweder durch eine Platinspirale oder tiegelartig vertiefte Lamelle verbunden oder man erzeugt zwischen zwei Kohlenspitzen einen kleinen Lichtbogen.

Für die meisten Zwecke dürfte die einfache Capillarröhre den Vorzug verdienen.

b) Aenderung des chemischen Gleichgewichts.

Die eigenthümliche Aenderung der Löslichkeit einer Substanz in der Nähe ihrer Umwandlungstemperatur wurde früher zurückgeführt auf chemische Umwandlungsvorgänge in der Lösung. Hiernach wäre auch zu vermuthen, dass derartige Gleichgewichtszustände in Lösungen durch Druck beeinflusst werden. In der That ist dies zu schließen aus Versuchen von Marshall, Smith und Osmond (1882), welchen zufolge das Dichtemaximum des Wassers durch einen Druck von 180 Atmosphären auf etwa 1,3° herabgedrückt wird.

Amagat (1887) fand, dass sich das Dichtemaximum des Wassers bei 200 Atmosphären bis Null verschiebt. Bei 700 Atmosphären befand es sich unter Null, doch wird es bei zunehmendem Druck immer weniger deutlich und scheint sich bei 3000 Atmosphären ganz zu verlieren, so dass sich das Wasser bei diesem Drucke wie andere Flüssigkeiten verhalten würde.

Ebenso wie durch Druck kann nach den Untersuchungen von Nichols und Wheeler (1881) das Dichtemaximum auch durch Beimischung indifferenter Substanzen zum Wasser erniedrigt werden, was ganz mit unseren Anschauungen in Einklang steht, insofern die fremde Substanz die Eislösung, als welche das Wasser in der Nähe von 0° zu betrachten ist, verdünnt, so dass erst bei erheblich niedrigerer Temperatur derselbe Eisgehalt erzielt wird, wie bei reinem Wasser.

Foussereau (1887) fand, dass eine Lösung von Eisenchlorid durch einen Druck von 175 Atmosphären im Laufe von 90 Minuten eine Aenderung des elektrischen Widerstandes von 114310 auf 113160 erfuhr. Nach Aufhören des Druckes stellte sich der frühere Werth erst im Verlaufe von 6 Tagen wieder her. Bei concentrirteren Lösungen waren die Aenderungen beträchtlicher, indess noch langsamer.

J. Fink (1885) beobachtete, dass auch der Leitungswiderstand wässriger Lösungen von Chlornatrium, Chlorwasserstoff und Zinksulfat, sowie von angesäuertem Wasser durch Druck geändert wird und zwar bis etwa 300 Atmosphären nahezu proportional demselben. Chlornatriumlösung von 22,0 % Gehalt zeigte eine solche Aenderung nicht.

Amagat (1887) fand ferner, dass mit zunehmendem Druck der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeiten im Allgemeinen abnimmt. Bei 3000 Atmosphären ist z. B. der Coefficient des Aethers auf ein Drittel des Werthes vermindert.

c) Aenderung des Schmelzpunktes.

Wenn, wie früher angenommen wurde, der Prozess der Erstarrung im Princip Krystallisation der festen Modifikation der betreffenden

Substanz aus der Lösung in der flüssigen ist, so erscheint es nach dem Vorhergehenden nicht auffallend, dass auch die Erstarrungspunkte wesentlich durch Druck beeinflusst werden.

Vermuthet wurde eine solche Aenderung des Gefrierpunktes bereits von Robert Mayer.

Theoretisch wurde zuerst die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Eis von J. Thomson (1849) bestimmt. W. Thomson fand sie bis zu Drucken von 17 Atmosphären = 0,0075° pro Atmosphäre. Aehnliche Werthe erhielt Dewar bis zu Drucken von 700 Atmosphären.

Mousson comprimirte Eis in einem Stahlcylinder bei Temperaturen unter 0°. Dasselbe verwandelte sich in Wasser, wie daran erkannt wurde, dass ein zuvor in den Cylinder eingebrachter und im Eis eingefrorener Metallstift nach Herstellung des Druckes beweglich wurde und je nachdem man den Cylinder umwandte, durch die nun flüssig gewordene Masse herabfiel. Beim Nachlassen des Druckes stellte sich das Eis wieder her. Es gelang ihm so (1858), den Schmelzpunkt des Eises bis zu —18° herabzudrücken durch einen Druck, den er zu 13000 Atmosphären schätzt.

Bunsen (1850) und Hopkins fanden für andere Körper wie Spermaceti und Paraffin eine Erhöhung des Schmelzpunktes, deren Größe indess wegen Mangels an Daten nicht berechnet werden konnte. Battelli führte diese Berechnung für die genannten, sowie für verschiedene andere Körper (Naphtalin, Nitronaphtalin, Paratoluidin, Diphenylamin, Naphtylamin) aus und fand sie in genügender Uebereinstimmung mit dem Ergebnis diesbezüglicher Experimente. Auch bei Wood'scher und Lipowicz'scher Legirung wurden ähnliche Versuche ausgeführt, doch konnten in Folge der allmählichen Erweichung solcher gemengten Körper nur unsichere Resultate erzielt werden.

In sehr eingehender Weise hat Amagat (1887) das Verhalten von Flüssigkeiten beim Erstarren unter hohem Druck studirt. Die meisten Flüssigkeiten ließen sich zwischen 0° und 50° bis 3000 Atmosphären comprimiren, ohne dass Erstarrung erfolgte. Höchst auffällig war dagegen das Verhalten des zweifach Chlorkohlenstoffs. Wurde der Druck gesteigert, so trat Krystallbildung ein, die sich eine Zeit lang fortsetzte, dann aber rückgängig wurde und bei noch stärkeren Drucken wieder verschwand. Wurde der Druck wieder herabgemindert, so erschienen die Krystalle auf's neue, erreichten ein Maximum und lösten sich bei noch weitersinkendem Druck abermals auf. Bei den Temperaturen — 19°, 0°, + 10°, + 19,5° erfolgte die Erstarrung bei Drucken von beziehungsweise 210, 620, 900, 1160 Atmosphären. Benzin vom Schmelzpunkt 0° erstarrte bei 700 Atmosphären bei 22°.

Goossens zeigt, dass der Schmelzpunkt von Eis unter der Luftpumpe

der Theorie entsprechend sich mit abnehmendem Druck erhöht, nämlich bei Verdünnung bis zu 5 mm auf $+0,0066^{\circ}$.

Es ist zu erwarten, dass in Fällen, wo der Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird, auch die Erstarrung überkühlter Schmelzflüsse oder die Entglasung amorpher Erstarrungsprodukte durch Druck begünstigt wird.

W. Spring unterwarf amorphen Schwefel in seinem Compressionsapparat einer starken Pressung. Wie erwartet, trat eine Verkleinerung des Volumens ein und nach dem Herausnehmen fand sich, dass der Schwefel in oktaedrischen krystallinischen Schwefel übergegangen war.

Muthmaßlich würden diejenigen Körper, welche durch Druck aus einem flüssigen in einen festen Zustand übergehen, durch Zug umgekehrt aus dem festen in den flüsssigen Zustand übergeführt werden. Beim Nachlassen des Zuges würde sich der feste Körper wiederbilden. Experimente hierüber liegen nicht vor.

Poynting (1881) glaubt, dass durch Druck ein allmählicher Uebergang von Eis in Wasser und umgekehrt durch Zug Uebergang von Wasser in Eis sich ermöglichen lasse. Der Gefrierpunkt des Wassers wird durch Druck erniedrigt d. h. also, wenn sich Wasser als Eisauflösung auffassen lässt, es wird der Gehalt dieser Lösung an Eis, die Löslichkeit des Eises in Wasser durch Druck vergrößert. Man könnte sich nun denken, dass sie schließlich bis zur unbeschränkten Mischbarkeit fortgesetzt werden könnte. Dieser »kritische Punkt« wäre da anzunehmen, wo Wasser und Eis gleiche Dichte besitzen d. h. bei -120° bis -130° (nach den Formeln für die Ausdehnungscoefficienten von Brunner (Eis) und Hällström (Wasser)). Bei diesem Punkt müsste auch die latente Schmelzwärme $= 0$ sein und in der That ergiebt die Berechnung, dass dieselbe bei $-122,5^{\circ}$ verschwindet. Der »kritische Druck«, welcher dem hypothetischen continuirlichen Uebergange von Eis in Wasser entspricht, wäre etwa 16000 Atmosphären. Der zweite »kritische Punkt«, bei welchem das Wasser durch Zug in Eis übergeführt würde, läge bei $+14^{\circ}$ *).

Peddi (1884/85) ist der Ansicht, dass für das Schmelzen ein kritischer Punkt existiren müsse, derart, dass unterhalb desselben Körper, die sich beim Schmelzen zusammenziehen, sich nicht mehr verflüssigen lassen und für solche, die sich beim Erstarren zusammenziehen, eine Temperatur, oberhalb welcher kein Erstarren möglich ist.

Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt zweier enantiotropen Modifikationen einer Substanz sind im Allgemeinen nicht in gleicher Weise vom Druck abhängig, so dass z. B. sehr wohl der Umwandlungspunkt durch Druck erhöht werden kann, während gleichzeitig der Schmelzpunkt sinkt. Es wäre denkbar, dass bei genügend hohem Druck der Umwand-

*) Siehe auch Planck, Wied. Ann. 1882, **1**, 446.

lungspunkt schließlich über dem Schmelzpunkt zu liegen käme, wodurch denn die ursprünglich reversible Umwandlungsfähigkeit in eine irreversible übergeführt worden wäre. Da nun die Unterscheidung von Enantiotropie und Monotropie voraussetzt, dass sich ein relativ zu einem anderen enantiotroper Körper nicht continuirlich in einen monotropen verwandeln lasse, so könnte man hierin eine Schwierigkeit finden. Dieselbe fällt fort, wenn ein Körper nur dann zur Klasse der monotropen gezählt wird, wenn bei gewöhnlichem (d. h. verschwindend kleinem) Druck seine Umwandlungsfähigkeit irreversibel ist.

Ein besonderes Interesse gewannen die Schmelzpunktsänderungen durch Druck in Folge der sinnreichen Theorien der zuerst von Wedgewood (1783) beobachteten Regelation und der Gletscherbewegung von W. Thomson (1859), v. Helmholtz und Tyndall. Während Faraday (1860) die Erscheinung des Zusammenfrierens zweier aneinander gepressten Eisstücke darauf zurückführen zu können glaubte, dass der Schmelzpunkt im Innern der festen Masse ein anderer sei als an der Oberfläche und Forbes (1858) annahm, dass das Eis vor dem Schmelzen in einen weichen plastischen Zustand übergehe, so dass die Erscheinung vergleichbar wäre dem Schweißen von Eisen, so zeigten W. Thomson und v. Helmholtz, dass die Thatsache der Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Druck völlig ausreiche, um die Wirkung zu erklären, da eben an der Berührungsstelle ein stärkerer Druck entsteht, als im Innern der Masse und somit dort zuerst Schmelzen eintritt, worauf das Schmelzwasser die Fuge ausfüllt, beim Nachlassen des Druckes von neuem erstarrt und hierdurch die aneinandergepressten Stücke verbindet.

J. Thomson (1862), der zuerst die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser berechnete, glaubte über den Einfluss des Druckes ein ganz allgemeines Princip aufstellen zu können, welches er so ausspricht:

»Wenn irgend ein System von Körpern so beschaffen ist, dass es ihm freisteht, seinen Zustand zu ändern (sei es der Zustand der molekularen Anordnung, oder der relativen Lage seiner Theile, oder der Ruhe und Bewegung) und wenn mechanische Arbeit als potentielle Energie demselben mitgetheilt wird, dergestalt, dass durch Aenderung des Zustandes die potentielle Energie verschwindet, ohne dass eine äquivalente Menge potentieller Energie wieder erzeugt wird, so geht das System in den veränderten Zustand über.«

Würde z. B. ein Eisstück nicht einer allseitigen Pressung unterworfen, wie bei den Versuchen von W. Thomson, Mousson u. A., sondern nur gebogen oder auf andere Weise einseitig in Spannung versetzt, und würde man dieses Eisstück mit eiskaltem Wasser in Berührung bringen, so würden die gestauchten Partieen schmelzen und wieder erstarren und auf diesem Wege die Spannungen allmählich verschwinden.

Derartige Schmelzungserscheinungen bei einseitigem Druck sind nun allerdings zu beobachten. Hübsche Experimente hat z. B. Bottomley angegeben.

Wird über einen Eisblock ein Draht gehängt und an den Enden durch Gewichte gespannt, so wandert er nach und nach durch den ganzen Eisblock durch, ohne dass aber dieser dadurch zerschnitten würde. Das unter dem Drahte entstehende Schmelzwasser wandert über denselben, gefriert alsbald wieder und verhindert so die Bildung eines Spaltes.

Gegen diese Versuche ist nun aber einzuwenden, dass der Druck thatsächlich nicht ausschließlich ein einseitiger ist, denn bereits auf pag. 109 wurde darauf hingewiesen, dass auch einseitiger Druck im Allgemeinen Volumänderungen zur Folge hat, dass also Verdichtungen und Verdünnungen in ähnlicher Weise stattfinden, wie bei allseitigem Druck oder Zug.

Bei krystallisirten Körpern werden die Volumänderungen durch einseitigen Druck auch von der Orientirung der Druckrichtung gegen die Krystallaxen abhängig sein, selbst wenn man den Krystall als genau kugelförmig zugeschliffen annimmt. Man wird also berechtigt sein anzunehmen, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes je nach der Richtung des Druckes gegen die Krystallaxen eine verschiedene sei.

Hagenbach (1880) glaubt diese Annahme auf Grund von Beobachtungen über die Struktur des Gletschereises als erwiesen betrachten zu können. Das Gletschereis entsteht bekanntlich aus verdichtetem Schnee, der als Aggregat unzähliger feiner Eiskryställchen zu betrachten ist. In dem Maße nun, wie der Gletscher fortschreitet, werden die Krystallindividuen immer weniger zahlreich und entsprechend größer, ja Hagenbach beobachtete selbst Körner von über 10 cm Durchmesser. Man kann diese Erscheinung nur erklären durch die Annahme, dass einzelne der Krystalle durch die anderen aufgezehrt worden seien.

Hagenbach vermuthet nun, dass das Aufzehren dadurch bedingt ist, dass sich der Schmelzpunkt von Eis in verschiedener Weise ändert, je nachdem der Druck in der Richtung der Hauptachse der Krystalle oder senkrecht dazu erfolgt, so dass bei einseitiger Compression eines Aggregats verschieden orientirter Krystalle solche von bestimmter Orientirung schwerer zum Schmelzen gebracht werden, als die übrigen und sich dann (beim Nachlassen des Druckes) auf Kosten des Schmelzwassers der übrigen vergrößern.

J. Thomson nimmt in der oben citirten Arbeit an, dass auch der Sättigungspunkt eines Salzes in Lösung durch einseitige Spannung geändert werden könne. Nach seiner Ansicht befindet sich ein Salzkrystall in gesättigter Lösung im indifferenten Gleichgewicht. Wird nun in dem Salzkrystall durch einen äußeren Druck elastische Spannung, also

potentielle Energie hervorgerufen, so hat diese das Bestreben, sich in Arbeit umzusetzen, was in der Art möglich ist, dass sich an einer Stelle des Krystalls Salz auflöst, an einer anderen eine entsprechende Menge ansetzt. Wir haben bereits früher gesehen, dass die Versuche von F. Exner über Lösungsfiguren bei Steinsalz eine solche Wirkung nicht erkennen lassen. J. Thomson dagegen findet seine Ansicht durch eigene Versuche bestätigt. Er brachte einen Brei von Kochsalzkrystallen unter eine Presse, wobei die überschüssige Lösung abfließen konnte und übte nun auf die Masse einen starken Druck aus. Die Masse schweißte zu einem steinsalzähnlichen compakten Körper zusammen.

21. Einwirkung elektrischer Kräfte auf Flüssigkeiten.

a) Dielektrische Polarisation.

Versuche über die Dielektricitätsconstante von Flüssigkeiten wurden ausgeführt von Silow (1875 und 1876), Gordon (1879), Hopkinson (1881 und 1887), Quincke (1883 und 1885), Weber (1883), Palaz (1886), Tomaszewski (1888) und E. Cohn und Arons (1888). Von besonderem Interesse sind die Versuche der Letztgenannten, welche sich auch auf Flüssigkeiten mit bereits erheblichem Leitungsvermögen erstrecken. Sie fanden z. B. die Dielektricitätsconstante von destillirtem Wasser = 76; von 98procentigem Alkohol = 26,5; von Amylalkohol = 15; Petroleum = 2,04; Xylol = 2,36; Ricinusöl = 4,82.

Wüllner (1888) bestimmte die Capacität eines Condensators mit flüssiger Zwischenschicht, wobei sich für möglichst wasserfreie, isolirende Flüssigkeiten wie Benzol, Xylol, Petroleum, Aether, Schwefelkohlenstoff, auf eine Dielektricitätsconstante nahe = 1 schließen ließ. Mit der Zeit nahm aber die Capacität erst rasch, dann langsam zu.

b) Metallische Leitung.

Zu den metallisch leitenden Flüssigkeiten gehören außer Quecksilber, soweit bekannt, nur die geschmolzenen Metalle. Bei Versuchen über Entzündung von Grubengasgemischen machte ich indess eine Beobachtung, die darauf hinzuweisen scheint, dass geschmolzenes Eisenoxyduloxyd ebenfalls eine solche Flüssigkeit ist.

Erzeugt man nämlich zwischen zwei Eisendrähten einen kleinen Lichtbogen und nähert dann die Drähte, so dass ein Tropfen dieses geschmolzenen Oxyds den Zwischenraum ausfüllt, so kann man, selbst mikroskopisch, den Vorgang lange beobachten, ohne eine Verschiebung des

Tropfens zu bemerken. Wäre die Leitung elektrolytisch, so müsste sich auf der negativen Seite Eisen ausscheiden, auf der positiven auflösen, also der Tropfen in diesem Sinne fortwandern, ähnlich wie Jodsilber zwischen Silberelektroden. (O. L. 1887.)

Pfeiffer (1885) kommt zu dem Schlusse, »dass sowohl reiner Alkohol und reiner Aether, als auch beliebige Mischungen aus beiden Flüssigkeiten in sehr großer Reinheit metallische Leitungsfähigkeiten zeigen«, weil nämlich der Widerstand ähnlich wie bei Metallen mit der Temperatur größer wird, anstatt kleiner wie bei Elektrolyten. Dieses Verhalten könnte indess allenfalls auch durch innere, durch die Temperaturerhöhung bedingte chemische Umsetzungen bedingt sein. (Siehe auch pag. 580.)

c) Convektive Leitung.

Wird eine, wenn auch nur schwach leitende Flüssigkeit elektrisch geladen, so häuft sich die Elektricität bekanntlich auf der Oberfläche an und in Folge dessen stoßen sich die dort befindlichen Theilchen gegenseitig ab, so dass ein Druck entsteht, welcher die Oberfläche zu vergrößern strebt, also der Oberflächenspannung gerade entgegenwirkt. Man kann dies sehr gut bei der in Fig. 349 abgebildeten Vorrichtung erkennen. *AB* ist ein U-förmig gekrümmtes, mit Wasser gefülltes Glasrohr, dessen eines Ende *A* von einem weiteren Glasgefäß umgeben ist, welches eine Mischung von Benzol mit Schwefelkohlenstoff von gleichem spezifischem Gewicht wie Wasser enthält. Führt man nun dem Wasser durch den Draht *a* Elektricität zu, etwa von einer Elektrisirmaschine, so sieht man alsbald die Wasseroberfläche im Schenkel *A* sich nach oben wölben, kegelförmig werden und dann einen Tropfen abschnüren, welchem bald ein zweiter, dritter u. s. w. folgt.

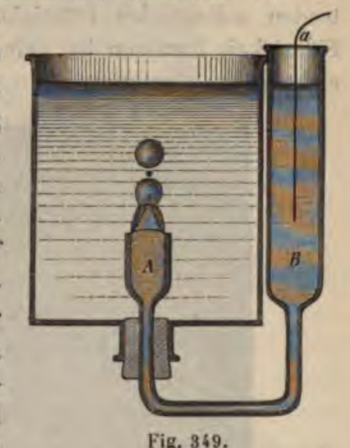


Fig. 349.

Beobachtet man unter dem Mikroskop einen Tropfen von geschmolzenem Schwefel in heißem Terpentinöl zwischen entgegengesetzt elektrisirten Elektroden, so nimmt derselbe eine ellipsoidische Form an, wie Fig. 350 andeutet, so lange die Elektrisirung der Elektroden anhält. Werden diese in rascher Folge ge- und entladen,


Fig. 350.

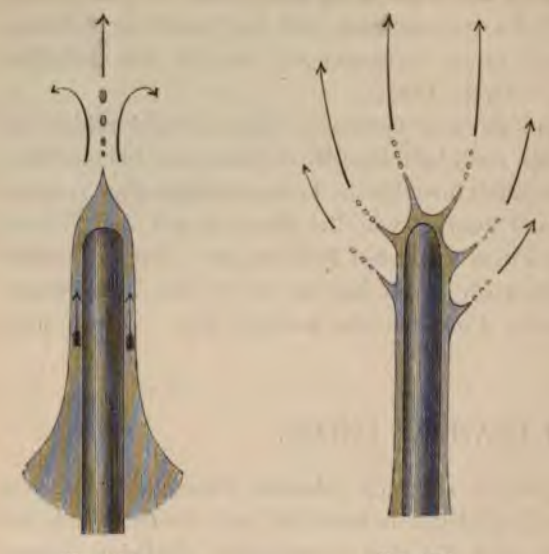


Fig. 351. Fig. 352.

so sieht man in gleichem Takte den Tropfen sich ausdehnen und wieder kugelförmig zusammenziehen.

Umgiebt der geschmolzene Schwefel eine Elektrode wie bei Fig. 351, so spitzt sich die Masse zu und die Spitze sendet fortwährend feine Tröpfchen aus. Bei kräftiger Ladung können sich auch, wie Fig. 352 zeigt, mehrere Spitzen ausbilden.

Ganz ähnliche Abstoßung der den Elektroden anliegenden Flüssigkeitsschichten tritt nun auch ein, wenn die Flüssigkeit homogen ist, einzig in Folge der ungleichen Vertheilung der elektrischen Spannungen.

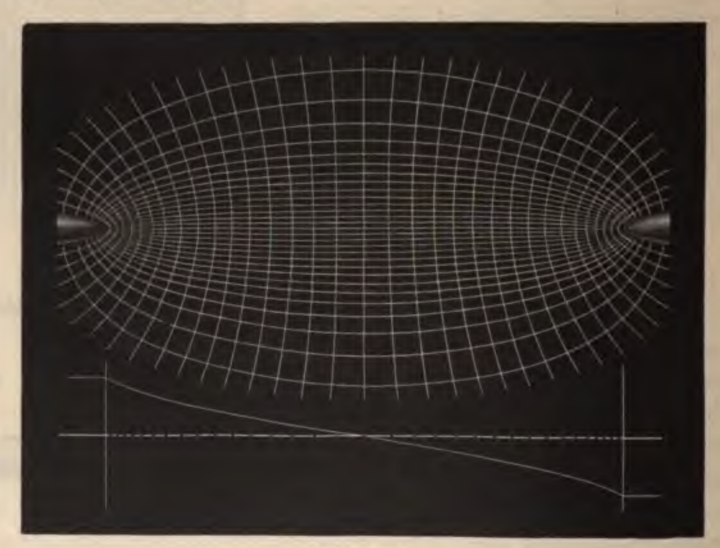


Fig. 353.

Quincke (1886) findet nämlich, dass das elektrische Leitungsvermögen dielektrischer Flüssigkeiten nicht dem Ohm'schen Gesetze

entspricht, dass vielmehr die Stromintensität rascher wächst, als die elektromotorische Kraft.

Fig. 353 zeigt nun ungefähr die Anordnung der Niveau- und Kraftlinien in dem elektrischen Felde zwischen zwei spitzen, drahtförmigen Elektroden (die untere Figur die entsprechende Vertheilung der Potentialwerthe in der Mittellinie). Man sieht, dass dicht an den Elektroden das Gefälle des Potentials größer ist, als in einiger Entfernung davon; dort wird also, weil die Stromintensität nicht dem Ohm'schen Gesetze genügt, sondern rascher mit dem Potentialgefälle steigt, eine intensivere elektrische Strömung eintreten und in Folge dessen Anhäufung der Elektricität im Innern der Flüssigkeit in der Nähe der Spitzen, sogenanntes

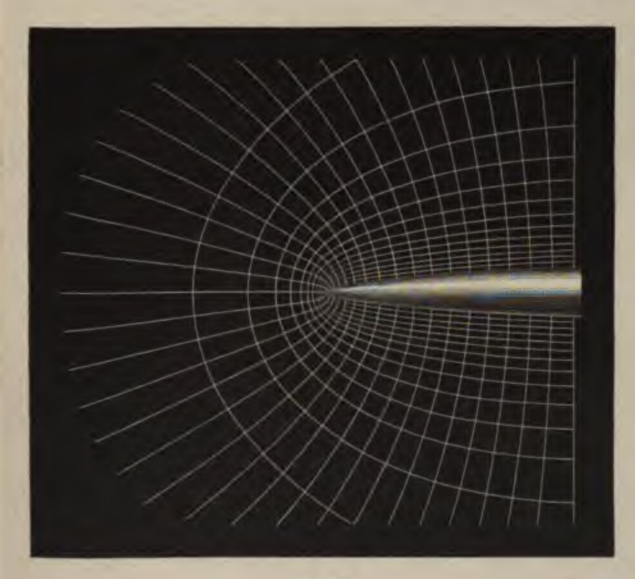


Fig. 354.

»Eindringen« der Elektricität, so dass in ähnlicher Weise ein Abheben der elektrisirten Schicht erfolgen muss, wie in den vorigen Fällen. Die Fig. 354 und Fig. 355 (S. 828) zeigen die dadurch bewirkte Aenderung der Vertheilung der Potentialwerthe für eine Spitze. Die entgegengesetzt elektrisirten Flüssigkeitstheilchen wandern gegeneinander zu und allmählich tritt völlige Ausgleichung der Elektricitäten ein, ein Vorgang, der von Faraday (1839) als »fortführende« oder »convektive« Entladung bezeichnet wurde. Faraday hatte dieselbe zunächst bei Terpentinöl mit Hülfe von Reibungselektricität studirt. Später beobachtete Bleekrode (1879) die convektive Entladung in Flüssigkeiten mit der großen

Batterie von Warren de la Rue und Müller, welche aus 8040 Chlorsilberelementen zusammengesetzt war*).



Fig. 355.

Fig. 356 zeigt, wie etwa die Erscheinungen sich bei Beobachtung unter dem Mikroskop zeigen, wobei die Strömungen (in der Richtung der Pfeile) entweder durch Schlieren oder weit besser durch die Bewegung feiner Staubkörnchen in der Flüssigkeit wahrzunehmen sind.

*) Bereits vor ihm hatten Lapschin und Tichanowitsch mit 900 Bunsenschen Elementen ähnliche Versuche ausgeführt.

Bei starker elektrischer Spannung können die Ströme so heftig werden, dass, wie de Waha gezeigt hat, über einer vertikal von unten in ein Gefäß mit Petroleum eingeführten Elektrode ein kleiner Springbrunnen entsteht (Fig. 357).

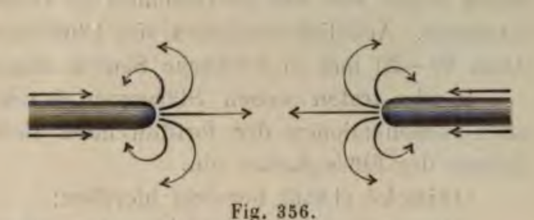


Fig. 356.

Merkwürdigerweise entsteht diese heftige Bewegung nur an der positiven Elektrode, während die Flüssigkeit umgekehrt an der negativen, einen Trichter bildend, absteigt. Ebenso findet man häufig bei mikroskopischer Untersuchung, dass, wie Fig. 358 zeigt, die convektive Strömung sich nur an einem Pol ausbildet, während der andere die abgestoßene Flüssigkeit einfach an sich anzieht. Vermuthlich ist die Ursache dieser Abnormität darauf zurückzuführen, dass bei beginnender Strömung in Folge der Reibung zwischen Metall und Flüssigkeit die letztere selbst elektrisch wird, so dass am einen Pol die Abstoßung verstärkt, am andern geschwächt wird. (O. L. 1877.)



Fig. 357.

Bei den eingehenden Untersuchungen von Gladstone und Tribe (1878) wurden die betreffenden Flüssigkeiten in ein vertikal stehendes, unten geschlossenes Glasrohr von 5 mm Weite eingebracht, in welchem unten zwei vertikale, 1 mm von einander entfernte Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen waren. Die meisten Flüssigkeiten ließen nur einen sehr schwachen Strom hindurchgehen und zeigten dabei keine sichtbare Veränderung. Alkohol erwärmte sich, gerieth in Bewegung und leitete dann besser. An der Kathode schien sich etwas Gas zu entwickeln. Wurde dem Alkohol das an und für sich isolirende Aethyljodid beigemischt, so wurde das Leitungsvermögen bedeutend erhöht. Die Flüssigkeit bewegte sich nun sehr rasch oben von der negativen zur positiven Elektrode, unten umgekehrt, wurde braun und gerieth ins Sieden. (Zur Erzeugung des Stromes dienten 10—100 Elemente.) Vermuthlich trat hier außer der convektiven auch elektrolytische Leitung ein.

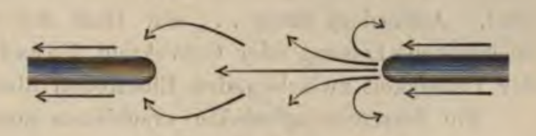


Fig. 358.

Bartoli (1885) brachte eine Schicht Zinnchlorid (Spiritus fumans

Libavii) von 1 qcm Querschnitt und 5 mm Dicke zwischen Platinelektroden und leitete den Strom von 400 Bunsen'schen Elementen hindurch. Dabei zeigte sich ein alternirendes Anwachsen und Sinken der Stromintensität. Aehnlich verhielten sich käufliches Brom, Chlorsilicium u. s. w. Auch 10—20 mal so schwache Säulen zeigten die Erscheinung.

Häufig treten neben Störungen durch elektrolytische Phänomene auch Complikationen der fortführenden Entladungen durch Verunreinigungen der Flüssigkeiten ein.

Quincke (1886) bemerkt hierüber:

»Durch längeres Durchleiten des Stromes nimmt der Widerstand meist zu. Es kann aber auch unter Umständen der Widerstand durch ruhiges Stehen bedeutend abnehmen. Ich suche den Grund dieser Schwankungen in kleinen Staubtheilchen und in sehr kleinen Mengen fremder Substanzen, die von den isolirenden Flüssigkeiten aufgelöst werden und das Leitungsvermögen derselben erheblich beeinflussen.

»Einzelne die Elektricität leitende Staubtheilchen sind in der dielektrischen Flüssigkeit ebenso schwer zu vermeiden, wie die Sonnenstäubchen in der Luft. Diese Staubtheilchen reihen sich im elektrischen Felde zwischen den Elektrodenplatten aneinander, verkleinern den Abstand derselben oder vergrößern die elektrische Kraft an einigen Stellen des elektrischen Feldes. An diesen Stellen tritt dann schon elektrochemische Zersetzung auf, während sie an den anderen Stellen noch fehlt. Außerdem muss . . . ein Theil des elektrischen Stromes durch mechanische Leitung oder Convektion (Faraday's carrying discharge) in der Flüssigkeit zwischen den Elektroden übergehen.«

Die Zersetzungsprodukte erschienen stets in so geringen Mengen, dass eine Analyse nicht möglich war. Ebensowenig konnte ein Polarisationsstrom erhalten werden.

Sind kleine feste Theilchen in der Flüssigkeit suspendirt, so wandern diese im entgegengesetzten Sinne, wie die Flüssigkeit. Faraday (1838) beobachtete eine Wanderung von Seidenfäserchen, Heidenhain (1860) von Chlorophyllkörnern, E. Dubois-Reymond (1860) von Stärkekörnern, Jürgensen (1860) bei Carmin und verschiedenen andern Pulvern, ebenso Quincke (1861), welcher außerdem das Wandern verschiedener Flüssigkeitströpfchen und Gasbläschen studirte. Hierbei zeigte sich bei geringer Stromintensität entgegengesetzte Bewegungsrichtung, was wohl daraus sich erklärt, dass dann die weiter unten zu besprechende Strömung der Flüssigkeit überwiegt und die Körperchen mitnimmt.

Bringt man eine Flüssigkeit mit derartig feinen suspendirten Körperchen — am besten eignet sich verdünnte Milch — auf den Objektträger des Mikroskops zwischen verschieden geformte Elektroden und bedeckt sie mit einem Deckglas, so ordnen sich die Körperchen, wie

ich*) (1875) gefunden habe beim Durchgang der Entladungen eines kleinen Induktoriums in die Richtung der Stromlinien, so dass man umgekehrt diesen Versuch dazu benutzen kann, den Verlauf der Stromlinien in verschiedenen Fällen zu untersuchen. Hiermit stimmen auch analoge Beobachtungen von Weyl (1876).

Reitlinger und Kraus (1863) fanden, dass Kork und Schwefeltheilchen in Terpentinöl im entgegengesetzten Sinne wandern, nämlich Kork zur Kathode, Schwefel zur Anode.

Sehr zahlreiche Versuche in dieser Art hat später W. Holtz (1880) ausgeführt. Die Flüssigkeit befand sich in einer flachen Glasschale, in welche zwei vertikale Elektroden eintauchten. Gewöhnlich stieg an letzteren die Flüssigkeit in Folge elektrischer Anziehung etwas empor, doch in ungleicher Weise. Das Pulver bedeckte anfänglich den Boden gleichmäßig und ordnete sich dann zu verschiedenartigen Figuren. Einige Beispiele**) sind:

1) Schwefelantimon in Petroleum. — »Klebt stark fast nur am + P. Neben ziemlich markirten Curven tritt ein eigenthümliches Phänomen auf, ein sporadisches Zusammenballen kleinerer Massen und ein ruckweises Fortrutschen der so gebildeten Klumpen, wodurch auf der dunkleren Grundfläche hellere, eigenthümlich gewundene Straßen entstehen (Fig. 359). In der Nähe der Elektrode nimmt diese Bewegung einen entschieden rotatorischen Charakter an, ohne dass sie jedoch eine bestimmte Drehungsrichtung manifestirt. Bevorzugte Hebung der Flüssigkeit am — P.«



Fig. 359.

2) Reducirtes Eisen in Petroleum. — »Bei größerer Menge vollständige Ruhe der reichen Verzweigung. Wird der eine Leiter (am besten mittelst isolirender Handhabe) ein wenig emporgehoben, so findet von hier aus sofort eine die Figur zerstörende halbkreisförmige Wellenbewegung statt.«

3) Schwefel und Kohle in Schwefeläther. — »Stark bevorzugte Hebung der Flüssigkeit am — P. Schwefel klebt fast nur am + P. Kohle klebt fast nur am — P. Sehr feine, über den ganzen Boden des

*) In der auf pag. 838 erwähnten mathematischen Arbeit, in welcher speziell der Verlauf der Stromlinien für eine gleichseitig dreieckige Elektrode, welche die andere punktförmige umgiebt, betrachtet wird, suchte ich bereits die Uebereinstimmung der auf solche Weise experimentell gefundenen Linien mit den theoretischen nachzuweisen; die numerische Berechnung der letzteren nach den Formeln war indess zu umständlich.

**) Die Flüssigkeiten waren wasserfrei. $\pm P$ bedeutet die $\pm$ Elektrode.

Gefäßes verbreitete Curven (Fig. 360), aber nur bei sehr geringer Menge des Pulvers und bei äußerst langsamer Drehung (der Maschine).«

4) Schwefelantimon in Schwefeläther. — »Klebt nur am + P. . . . Es entstehen weder Curven, noch jene eigenthümlichen Bewegungen sich zusammenballender Massen. Nahe der Oberfläche der Flüssigkeit werden scheinbar immer neue Partikelchen nach dem positiven Leiter gezogen, während gleichzeitig an dessen unterstem Ende eine Ablösung der bereits haftenden erfolgt. Letztere bilden eine sich nach dem — P hin erweiternde Wolke, welche diesen jedoch nicht berührt, so dass sich im Umkreise desselben eine fast klare Flüssigkeit befindet. Zugleich findet eine verstärkte Hebung dieser an selbigem Pole statt.

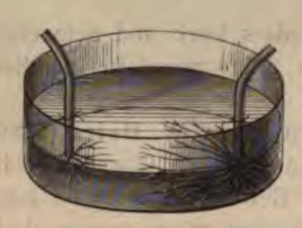


Fig. 360.

5) Kohle in Schwefelkohlenstoff. — »Stark bevorzugte Hebung der Flüssigkeit am — P. Klebt schwach an beiden Polen, aber scheinbar etwas stärker am — P. Eigenthümliche Wolkenbildung der wegen der Schwere der Flüssigkeit leicht schwebenden Theilchen.«

Eine eigenthümliche Erscheinung wurde beobachtet, als in ein cylindrisches Glas mit dünnem Boden mitten auf letzteren ein zugespitzter Zuleiter gestellt, sodann 15 mm hoch Terpentinöl eingefüllt, nun gleichmäßig Zinnober eingestreut und sodann die Maschine gedreht wurde.

»Es erscheint plötzlich, von der Spitze auslaufend, in radialer Richtung ein kleiner Faden, 1—2 mm dick, aus zusammengeballten Zinnobertheilchen bestehend, und dieser Faden rotirt nun um die Spitze, sich bis zu einem gewissen Grade verstärkend, so langsam, dass man seine Bewegung ohne Mühe verfolgen kann. . . . Findet ein solcher Faden irgend einen Widerstand, sei es in der Beschaffenheit des Glases, sei es in einer größeren Anhäufung von Zinnobertheilchen, so kehrt er in seiner Bewegung entweder um oder geht ruckweise über derselben fort. Zuweilen bilden sich auch gleichzeitig mehrere Fäden an verschiedenen Stellen und ist ihre Bewegung dann eine entgegengerichtete, so gehen sie bei ihrer Begegnung in einander auf.«

Nach Quincke (1861) und v. Helmholtz (1879) können die beobachteten Wanderungen von Flüssigkeiten und suspendirten Körperchen beim Durchgang eines Stromes alle darauf zurückgeführt werden, dass an der Grenze von Flüssigkeit und festem Körper eine elektromotorische Kraft auftritt, welche beide Körper entgegengesetzt elektrisch macht.

In nahem Zusammenhang mit der convektiven Entladung steht auch die Fortführung von Flüssigkeiten längs den Gefäßwänden beim Durchgang eines Stromes, welche, wenn das Gefäß aus zahlreichen



[illegible] die Oberfläche des [illegible]
schiedene immer neue [illegible]
gewählten Leiter [illegible]
[illegible] zu diesem [illegible]
[illegible] die bereits [illegible]
[illegible] kühlen oder [illegible]
erscheinende Wolke, welche [illegible]
[illegible], so [illegible] sich [illegible]

Fig. [illegible]

[illegible] eine Vitrophor [illegible]. Zugleich [illegible]
[illegible] zu schiefem Pole [illegible]

[illegible] Elektrizität. — [illegible]
[illegible] F. Kleine, schwach an beiden [illegible]
[illegible] F. Elektrische Wirkung [illegible]
[illegible] der Flüssigkeit leicht [illegible]

Eine [illegible] Erscheinung wurde beobachtet, als [illegible]
[illegible] Spitze [illegible] und letzteren [illegible]
[illegible] mit [illegible] Terpentinöl eingefüllt [illegible]
[illegible] und [illegible] die Maschine gedreht [illegible]
[illegible] von der Spitze ausgehend, in [illegible]
[illegible] dick, aus [illegible]
[illegible] und dieser Faden [illegible] um die Sp[illegible]
[illegible] ausziehend, so langsam, dass [illegible]
[illegible] kann. . . . . Finden [illegible]
[illegible] in der Beschaffenheit des Glas[illegible]
[illegible] Anhäufung von [illegible], so kehrt [illegible]
[illegible] oft ganz ruckweise über denselben [illegible]
[illegible] gleichzeitig mehrere Fäden an [illegible]
[illegible] Bewegung dann eine entgegengesetzte [illegible]


O. Lehmann. Molecularphysik.
Taf I.
i
i
e
d
e
c
c
m
m
m
a
b
a
a
a
mann gez.
Lith. Hubert Köhler, München.

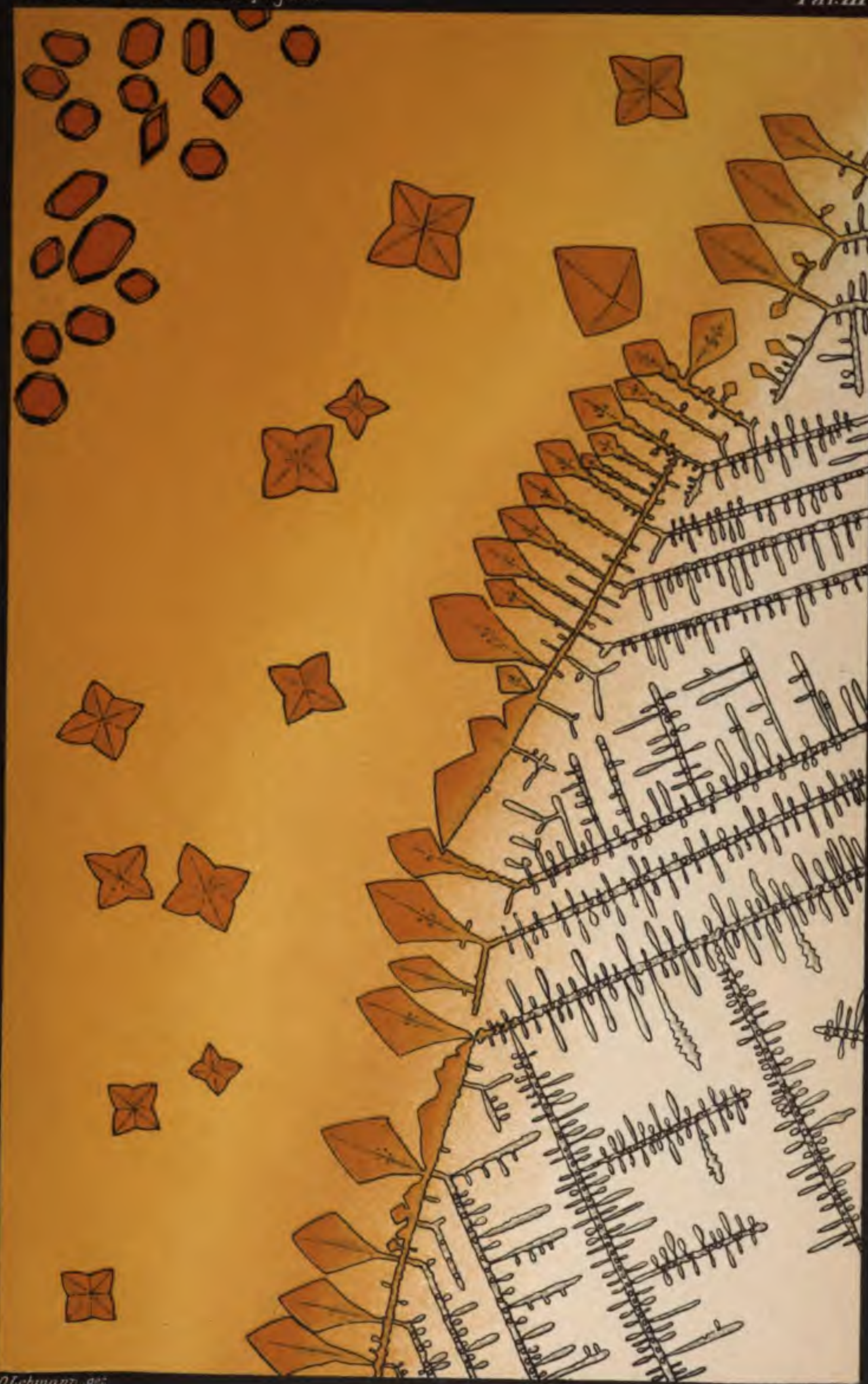






O. Lehmann, gez. Lith. Hubert Köhler, München.





O. Lehmann gez. Lith. Hubert Köhler, München.

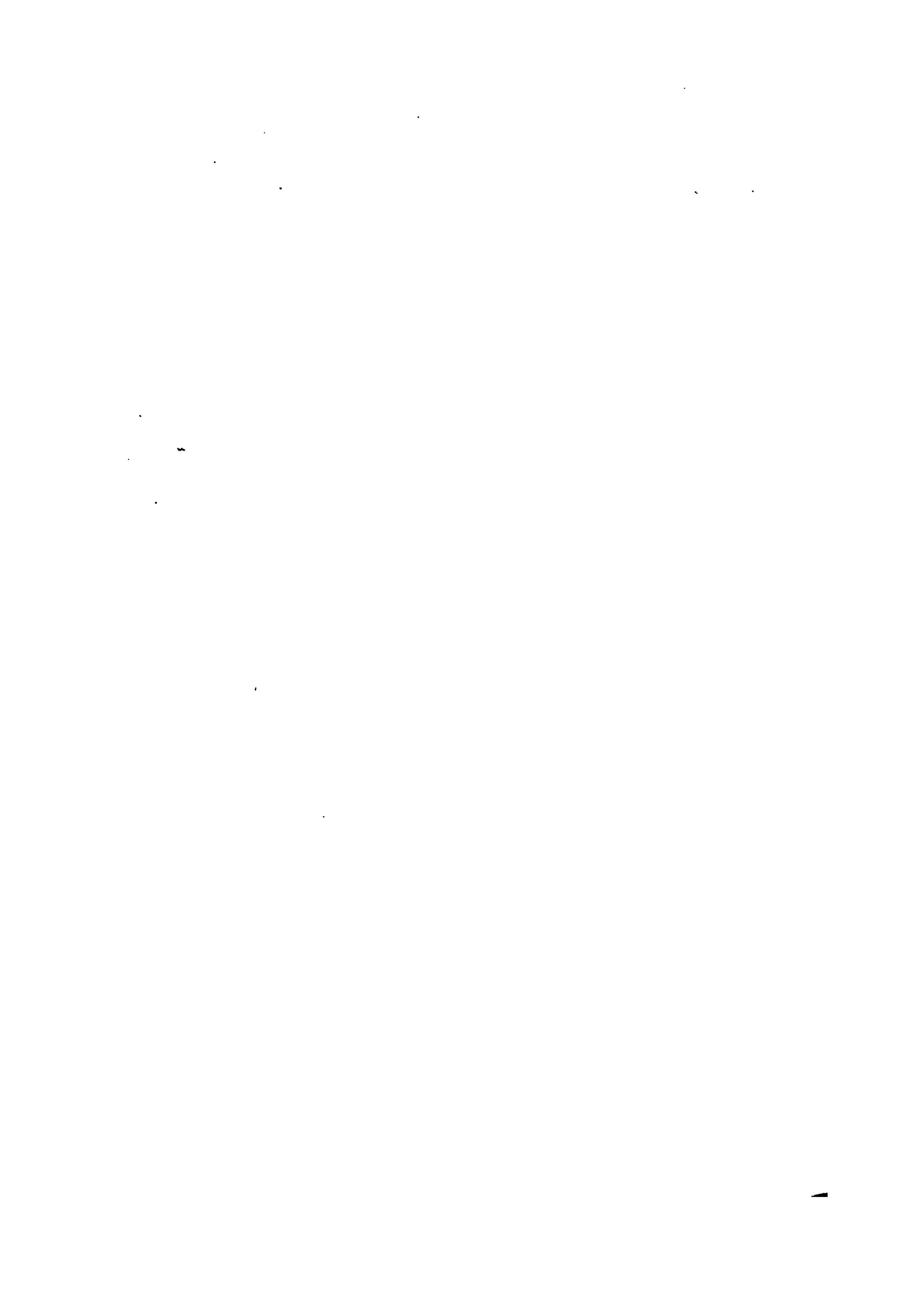







O. Lehmann. Molecularphysik
Taf. IV.
O. Lehmann gez.
Lith. Hubert Köhler München.





Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.



